

THÈSE

9

POUR LE

DOCTORAT EN CHIRURGIE DENTAIRE

(Thèse de 3^{ème} cycle)

par

Georges, Jean APAP

Né le 2 Septembre 1928 à Bône

Docteur en Médecine

Présentée et soutenue publiquement le

LES SILICONES :
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.

UTILISATIONS ET PERSPECTIVES D'UTILISATION
EN PROTHÈSE ADJOINTE ET MAXILLO-FACIALE
D'APRÈS UNE EXPÉRIMENTATION
PORTANT SUR DEUX ANS

Président de Thèse : Monsieur Pierre CERNEA (Professeur)

THÈSE

POUR LE

DOCTORAT EN CHIRURGIE DENTAIRE

(Thèse de 3^{ème} cycle)

par

Georges, Jean APAP

Né le 2 Septembre 1928 à Bône

Docteur en Médecine

Présentée et soutenue publiquement le

LES SILICONES :
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.

UTILISATIONS ET PERSPECTIVES D'UTILISATION
EN PROTHÈSE ADJOINTE ET MAXILLO-FACIALE
D'APRÈS UNE EXPÉRIMENTATION
PORTANT SUR DEUX ANS

Président de Thèse : Monsieur Pierre CERNEA (Professeur)

1911

THÈSE

PRÉSENTÉE

POUR LE DOCTORAT EN CHIRURGIE DENTAIRE

(Thèse de 300 lignes)

Par
Monsieur J. L. L.

Thèse présentée et soutenue publiquement le



LES SILICONES :
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.

UTILISATIONS ET PERSPECTIVES D'UTILISATION
EN PROTHÈSE ADJOINTES ET MAXILLO-FACIALE
D'APRÈS UNE EXPÉRIMENTATION
PORTANT SUR DEUX ANS

(Déposée au Bureau de la Faculté de Médecine de Paris le 15/10/11)

Imprimé par

1911

FACULTE DE MEDECINE DE PARIS

-:-

Doyen Honoraire, Administrateur provisoire de la Faculté de Médecine de Paris	Professeur G. BROUET
Secrétaire Général de la Faculté	M. J. LENA
Conservateur en Chef de la Bibliothèque	M. le Docteur A. HAHN
Conservateurs	Melles P. DUMAITRE G. LE NOIR
Bibliothécaires	Mmes J. CONTET FORGET VALLIN DEMANEE Melles M.F. DUROZOY D. ROBERGE LE QUANG

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation, ni improbation.

A mon Maître,

Monsieur le Professeur Pierre CERNEA

Professeur de clinique Stomatologique à la Faculté
de Médecine de Paris

Membre de l'Académie de Chirurgie

Officier de la Légion d'Honneur

Qui nous ouvre depuis si longtemps les
portes de son Service et nous y fait
bénéficier de son enseignement

Qui a bien voulu nous faire l'honneur
d'accorder à cette thèse l'illustre
patronage de sa présidence

En témoignage de ma reconnaissance la
plus vive

A mon Maître

le Docteur Michel BENOIST

Chef du département de prothèse maxillo-faciale
de la Salpêtrière

Stomatologiste des Hôpitaux

Qui nous a toujours fait l'honneur de
son amitié et de son enseignement

Qui nous inspira ce travail et le
dirigea

En témoignage de ma profonde reconnais-
sance

A mes amis des Hôpitaux

et en particulier

au Docteur VAILLANT

Professeur agrégé

;

Qui nous a fait l'honneur d'accepter
d'être membre du jury et de juger
ce travail

Qu'il trouve ici l'expression de nos
plus sincères remerciements

Au Docteur LAUFER

Stomatologiste des Hôpitaux

;

Qui m'a fait l'honneur d'accepter
d'être membre du jury de cette thèse

En hommage respectueux

A mes Maîtres de l'Institut de Stomatologie

et en particulier à Monsieur le Docteur ROUOT

Chef du Département de prothèse adjointe
de la Salpêtrière

Professeur à l'Institut

Qui nous a accueilli avec bienveillance
dans son service

En hommage respectueux

A mes amis de l'Institut de Stomatologie

A mes collègues de l'Ecole Nationale de
Chirurgie Dentaire de Paris

et en particulier

à Monsieur le Professeur Pierre BUCHARD

Professeur de prothèse complète

Qui nous compte parmi ses
collaborateurs

Et nous témoigne tant de bien-
veillance et de sympathie

En hommage respectueux et amical

A mes Maîtres des Hôpitaux

les Docteurs BEAL

DESCROZAILLES

FRIEZ

HENAUULT

LAMBERT

LEBOURG

PARANT

THIBAULT

VRASSE

Qui nous ont ouvert les portes de leur
Service en tant qu'attaché et nous
ont fait bénéficier de leur enseigne-
ment

En hommage respectueux

Nous remercions

les Usines RHONE-POULENC

et tout particulièrement

le Docteur SAUSSE et ses collaborateurs

Pour l'accueil qu'ils nous ont
réservé et l'aide qu'ils nous ont
apportée dans la réalisation de
l'expérimentation

LES SILICONES : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
UTILISATIONS ET PERSPECTIVES D'UTILISATION
EN PROTHESE ADJOINTE ET MAXILLO - FACIALE
D'APRES UNE EXPERIMENTATION PORTANT SUR DEUX ANS

-:-

S O M M A I R E

INTRODUCTION

1ère PARTIE : Physico-chimie des silicones

1/ Définitions ;

2/ Le silicium

3/ Corps simples par covalence du silicium

- a) les silanes ou hydrures de silicium
- b) les halogénures
- c) les esthers
- d) les silylamines

Dérivés "organiques" du silicium

a) Procédés d'obtention des monomères

- alcoïl silicium
- alcoïl silane
- alcoïl halogénosilane
- alcoïl alcoxysilane

b) Polymères organo-siliciques Généralités

- siloxanes polymères
- généralités
- organisation moléculaire
- groupement organique de l'unité siloxane
- alcoïl silicone
- aryl siloxane ou aryl silicone
- alcoïl aryl silicone

c) Classification des silicones : fluides,
résines, élastomères

2ème PARTIE : Expérimentations cliniques - Définitions

Choix des méthodes d'utilisation du matériau employé

Temps prothétique d'emploi de cet élastomère

Propriétés particulières de ce CAF 4 modifié

Techniques d'utilisation :

- en prothèse adjointe classique au laboratoire et
en cabinet
- en prothèse obturatrice maxillo-faciale

Groupe I

Groupe II

Groupe III

(essais) - Résultats

3ème PARTIE - Conclusions

INTRODUCTION

-:-

Beaucoup de matériaux à visée industrielle sont passés dans la pratique de l'art dentaire.

Certains ont été utilisés en prothèse adjointe, partielle ou totale, avec ou sans perte de substance, puis ont été abandonnés comme le caoutchouc vulcanisé. D'autres, au contraire, parfois améliorés ou modifiés, se présentent actuellement comme toujours indispensables : c'est le cas des alginates et des résines acryliques.

Les silicones, eux, d'introduction relativement récente, voient actuellement, du fait des progrès réalisés dans les laboratoires de recherches où des techniques sans cesse améliorées permettent l'obtention de nouveaux dérivés, leur spectre d'utilisation s'agrandir : c'est ainsi qu'employés en dentisterie comme matériau d'empreinte et en chirurgie comme matériel d'inclusion extrêmement bien supporté par les tissus, ils étendent actuellement leur champ d'application en prothèse adjointe, avec ou sans perte de substance, à d'autres emplois que les techniques d'empreinte.

Ce sont les résultats d'une expérimentation ayant plus de 2 ans, et réalisés à la clinique stomatologique de Paris, du Professeur CERNEA, dans le service du Docteur BENOIST, auquel nous apportâmes notre modeste collaboration, que nous nous proposons de rapporter et d'analyser.

Mais, il nous a paru intéressant, dans une première partie, de définir et de donner les principales caractéristiques de cette organochimie née de celle du silicium.

Il n'existe, en effet, dans la spécialité, aucun ouvrage de référence traitant ce sujet. Or, qu'il s'agisse de recherche sur un matériau ou d'essai d'applications pratiques ou d'indications nouvelles, il est bon, avant d'entreprendre de tels actes, de posséder des connaissances de base suffisantes pour comprendre ce que l'on va faire ou ce que l'on fait pour éva-

luer les chances de réussite, pour éclairer un point encore obscur, ou pour expliquer un échec.

Certes, nous n'avons pas la prétention d'en faire un manuel à l'usage de l'ingénieur spécialisé. Nous pensons, cependant, qu'il sera suffisamment clair et concis pour permettre au praticien, à l'enseignant ou à l'étudiant que ces questions intéressent, d'y trouver une réponse satisfaisante et complète au stade actuel de nos connaissances.

Ce n'est que dans la deuxième partie que nous envisagerons la clinique, les essais que nous avons faits, comment nous les avons faits, quels ont été les résultats, et quelles sont les perspectives qui nous semblent ouvertes de par eux.

A) GENERALITES

La chimie des composés organiques du silicium s'est développée ces dernières années en raison des possibilités d'application industrielle des polymères silico-organiques connus sous le nom de silicones.

Certains silicates présents dans la nature ayant une structure macromoléculaire, la synthèse des polymères siliciques, a été envisagée par analogie aux polymères organiques en créant des enchaînements d'atomes de silicium et d'oxygène semblables à ceux des silicates naturels et en greffant sur ces atomes de silicium des radicaux carbonés susceptibles d'apporter aux macromolécules ainsi obtenues une grande diversité de propriétés physico-chimiques voisines ou différentes.

Les silicones sont des matières assez comparables aux composés purement carbonés par leurs propriétés élastiques ou plastiques, mais résistent mieux à la chaleur, gardent ces propriétés dans un large domaine de température, et présentent une grande résistance aux agents chimiques.

Leur caractère hydrofuge et leurs remarquables propriétés électriques ne sont pas de moindre intérêt. Certaines d'entre elles offrent même des propriétés mécaniques exceptionnelles, qui les font se comporter à la fois comme des matières plastiques ou hautement élastiques, suivant la rapidité avec laquelle leur sont appliqués les efforts de déformation.

Ce sont ces propriétés qui ont orienté les chercheurs, multiplié les expériences, et permis la pénétration dans notre domaine de ces substances presque à tous les niveaux.

Avant d'aborder l'étude des composés du silicium, et en particulier la chimie des silicones, il est bon de rappeler certaines définitions :

- on dit qu'il y a polymérisation lorsqu'on obtient à partir d'une molécule de base dite monomère un corps de poids moléculaire plus élevé ou polymère qui résulte de la juxtaposition convenable de ce monomère, sans qu'il y ait élimination d'un tiers produit,
- la copolymérisation est également la formation d'une macromolécule nouvelle aux dépens de deux monomères différentes qui se juxtaposent ensemble pour donner un corps nouveau.
- on dit qu'il y a polycondensation lorsque la substance obtenue résulte de la réaction généralisée de molécules de base, avec élimination d'un tiers corps, à molécule généralement très simple, et dont les éléments constitutifs sont empruntés à chacune des deux molécules qui se trouvent ainsi soudées.
- La copolycondensation est le même phénomène, mais entre deux molécules de structures différentes.
- Les polymérisations sont donc surtout des transformations "physiques" souvent très sensibles aux phénomènes de catalyse, s'accomplissant généralement très rapidement.
- Les polycondensations sont de véritables réactions chimiques qui s'effectuent parfois lentement, permettant d'isoler les corps intermédiaires formés au cours de différents stades réactionnels.

Pourtant, le résultat d'une polycondensation ou d'une polymérisation est commodément désigné dans le vocable de polymère.

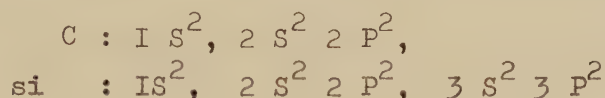
LE SILICIUM : le corps le plus abondant sur terre après l'oxygène, mais n'existe pas à l'état pur dans la nature.

- numéro atomique : 14
- masse atomique 28,03 = mélange de 3 isotopes $\left\{ \begin{array}{l} 28 \\ 29 \\ 30 \end{array} \right.$
= 2 isotopes radioactifs : Si 27 et Si 31 ont été préparés ; leur "vie" est très courte.
- Il se présente à l'état pur comme un corps d'aspect métallique dur et cassant, à réseau cristallin analogue à celui du diamant, de densité 2,42.
Son point de fusion est de 1420°C
" d'ébullition à 3 500°C

Du point de vue chimique :

- les halogènes : l'attaquent assez bien
A 250° : $\text{Si} + (\text{Cl } 2)^2 \text{ Si Cl}^4$ volatile
- les acides minéraux : isolément ne l'attaquent pas
l'acide nitrique additionné d'acide chlorhydrique l'oxyde avant de le dissoudre
- les alcalis : en lessives concentrées et chaudes le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.
- l'oxygène : à température ordinaire, peu tendance à l'oxydation.
- la valence est de 4 - normalement ; sa covalence maxima est de 6 dans certaines conditions dont nous allons parler ultérieurement.
- Les différences entre le carbone et le silicium expliquent dans une certaine mesure les différences entre les corps "organiques" et leurs homologues où l'atome de carbone est remplacé par un atome de silicium.

Considérons les structures électroniques du carbone et du silicium :



Ces deux corps peuvent s'associer : C - Si et ce corps existe dans la nature sous le nom de moissonnite. Il est de même fabriqué par l'industrie sous le nom de carborundum et nous l'utilisons nous-mêmes en pratique odontologique sous forme de disques abrasifs.

Le corps pur cristallisé est polymorphe, mais toutes ses variétés comportent des liaisons Si - C arrangées de différentes manières.

Ainsi, la variété cubique rappellerait la structure du diamant si tous les atomes étaient identiques.

Mais :

- l'arête de la maille est de 4,35 Å au lieu de 3,56 Å
- sa densité est de 3,17 au lieu de 3,51 pour le diamant
- le point de fusion est de 2 700°C au lieu de 3 500°C
- la liaison est beaucoup plus faible dans le carbure de silicium que dans le diamant

(énergie de liaison Si - C = 57,6 K/Cal mol. au lieu de 58,6 K/Cal mol. pour le diamant) C-C

- le silicium se montre expérimentalement légèrement plus positif que l'hydrogène qui l'est lui-même un peu plus que le carbone.

L'atome de silicium étant plus grand que celui du carbone, il en résulte un plus grand effet "écran" pour la charge nucléaire.

La chaleur molaire d'oxydation du silicium est de 198 D/Cal, soit plus du double de celle du carbone.

Tout ceci nous explique qu'il existe une grande différence entre la chimie "organique" du silicium et celle du carbone et que l'on ne peut songer à superposer deux corps de formule à construction semblable ; d'ailleurs, on peut constater que les

propriétés des hydrures de silicium sont beaucoup plus voisines des hydrures de Bore que de celles des hydro-carbures eux-mêmes.

Le silicium est donc un élément électropositif ayant quelques-unes des propriétés d'un métal. Sa valence est 4, mais il est susceptible d'une valence maxima 6 avec des éléments peu volumineux et de fortes charges nucléaires.

Il ressemble, du point de vue chimique, autant au bore et au germanium qu'au carbone.

Il montre une très grande préférence à s'unir à l'oxygène.

Il est utile, avant d'étudier les silicones, de parler des

CORPS SIMPLES PAR COVALENCE DU SILICIUM

car ils jouent un grand rôle dans l'industrie, et nous éclaireront particulièrement sur les propriétés de l'ensemble de cette chimie "organique parallèle" mais non superposable.

LES SILANES OU HYDRURES DE SILICIUM

Le plus simple, le monosilane, de formule : SiH_4 obtenu :

- 1) action d'un acide minéral sur le siliciure de Mg (magnésium) lui-même obtenu par action de Si sur Mg directement
- 2) action de l'hydrure double d'aluminium et lithium sur chlorures de silicium correspondants.

Les silanes supérieurs (au-dessus de Si_6H_{14}) sont instables.

- s'enflammant à l'air
- donnant un mélange détonnant avec l'oxygène

En introduisant un radical Cl ou CH_3 dans la molécule en liaison avec un Si, on obtient un corps qui ne s'enflamme plus à l'air, mais demeure un excellent réducteur employé dans l'industrie des silicones. Les silanes sont oxydés par :

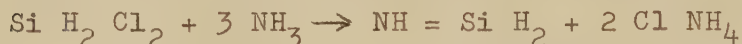
- le permanganate de potasse en solution
- les composés : mercuriques
ferriques
cuivriques
- l'eau : en présence d'une solution d'alcali même faible comme catalyseur (la réaction s'amorce dans un flacon de quartz si on y ajoute un fragment de verre)
- Le chlore et le brome libres : une réaction violente se produit.

- En présence d'acide halogéné (HCl ou HBr) et d'halogénure d'aluminium comme catalyseur, on obtient le monohalogénure de silane correspondant avec dégagement d'hydrogène.

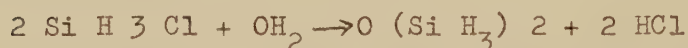
- Avec le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone en présence d'oxygène se produit une réaction violente (sauf avec le monosilane) ou si on ajoute du chlorure d'aluminium (comme précédemment) comme catalyseur.

Les chlorosilanes, faciles à préparer, peuvent être également facilement méthylés, le Cl étant remplacé par un radical organique méthyl : on obtient par exemple le monométhylsilane : $\text{CH}_3 \text{ Si H}_3$

- avec l'ammoniac : donnent des amines



- avec l'eau :



$\text{O (Si H}_3)_2$ est le premier d'une longue série de siloxanes caractérisés par la liaison Si - O - Si base essentielle des silicones, et que nous reverrons plus tard.



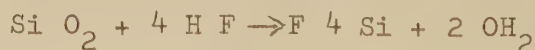
OSi H_2 prosiloxane est un monomère qui nous intéresse également.

- Il s'agit ici de souligner l'importance de l'introduction de l'oxygène dans la molécule, apportant un changement notable dans les propriétés physiques, comparativement aux silanes ou aux composés correspondants du carbone.

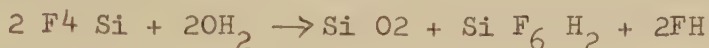
LES HALOGENURES -

La plupart d'entre eux peuvent être obtenus par action directe d'un halogène sur le silicium libre. Certaines par action directe de la silice Si O_2 sur l'acide d'halogène correspondant.

Avec l'acide fluorhydrique, cette réaction se fait avec un très grand dégagement de chaleur.



Le fluorure de silicium (F_4Si) étant gazeux, cette réaction est complète mais elle s'inverse facilement et, si l'on fait passer un courant de F_4Si (fluorure de silicium) dans de l'eau (H_2O) en vase clos, on obtient un produit intermédiaire suivant la réaction suivante :



Avec l'acide chlorhydrique, l'ion Cl étant beaucoup plus grand que l' F et sa charge nucléaire plus masquée par les charges négatives, la silice ne donne rien, sauf si on y ajoute un réacteur à très haute température.

Les tétra halogénures sont les moins coûteux et les plus faciles à préparer, donc ce sont des matières premières pour beaucoup d'autres composés :

- dans l'ensemble volatiles à odeur acide
- très aptes à former des composés d'addition
- facilement hydrolysés
- les atomes d'halogènes sont facilement remplacés par ces radicaux
 - alcoyle
 - aroyle

par réaction avec les phénols ou alcools correspondants.

Dans un halogénure de silicium, l'halogène peut être facilement remplacé par un atome d'hydrogène :

- 1°) au moyen d'aluminium ou d'un autre métal (zinc, étain, etc...) procédés utilisés largement dans l'industrie.



- 2°) au moyen de l'hydruure double d'Al et de lithium en solution dans l'éther (procédé Finholt).

LES ESTERS

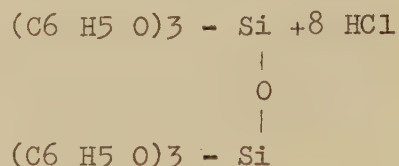
Les orthosilicates ou éthers (de l'acide $\text{Si}(\text{OH})_4$ hypothétique). Cet acide hypothétique ne fournissant pas d'ion H , l'alcool peut se montrer plus acide que lui.



Tétrachlorure de silicium + phénol $\rightarrow$ silicate de phényl + acide chlorhydrique.

Cette réaction fournit des corps volatiles car l'éthé-
rification est incomplète. La dissolution des produits dans le
benzène, solvant inerte, favorise la formation de ces intermé-
diaires comme les alcoxychlorosilanes.

Si on ajoute de l'eau, on obtiendra un diphenyl-disi-
loxanes, ainsi $2 (Cl Si) + 6 (C_6 H_5 OH) + H_2 O$



Les éthers peuvent s'hydrolyser partiellement pour donner comme
produit final de la silice et l'alcool correspondant :



Cette vitesse d'hydrolyse :

- est parfois très lente (des semaines, voir des mois)
- donne de nombreux intermédiaires facilement identifiables et
séparables
- peut être réglée à volonté par l'adjonction d'un acide fort
après dissolution dans l'alcool des deux corps ($H_2O + Ether$).

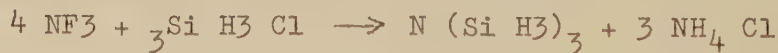
LE CHLOROSILANE en présence d'ammoniac donne naissance à un
corps : le trisylamine



Ce corps est spontanément inflammable à l'air. Il est suscepti-
ble de se polymériser et donne des dérivés de type
($Si H_2 NH$)_x, analogues aux formes correspondantes de prosilo-
xane.

Ceci est intéressant car permet de mettre l'accent sur
l'interchangeabilité structurale du radical NH et de l'atome
d'oxygène dans les composés organosiliciques.

LES SILYLAMINES - la réaction suivante :



ammoniac + Chlorosilane

nous donne directement la trisilylamine spontanément inflammable à l'air.

Manque donc : $\text{NH}_2 (\text{Si H}_3)$ monosilylamine et $\text{NH} (\text{Si H}_3)_2$: disilylamine.

Cette trisilylamine donne lieu ensuite à une polymérisation et donne des polymères de type analogue aux formes correspondantes du prosiloxane ($\text{H}_2 \text{Si} - \text{NH} - \text{Si H}_2$).

DERIVES ORGANIQUES DES SILICIUM

-:-

INTRODUCTION -

Nous avons déjà vu de quelle manière un dérivé organique peut être fixé sur un atome de silice à partir d'une halogénure de silicium. Cette chaîne organique était en liaison avec le silicium par l'intermédiaire d'une valence liée à l'atome d'oxygène.

Les dérivés organiques du silicium réalisent la liaison Si - C relativement stable : si l'énergie de liaison CC est de 58,6 K Call, celle de C - Si est de 57,6 mais l'atome Si étant plus grand que C, et sa positivité étant également plus grande que celle de C, comme nous l'avons déjà vu, cet effet écran va nous confier aux corps nouveaux obtenus des propriétés physico-chimiques très particulières.

C'est ainsi que :

- le tétraméthylsilicium n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré,
- le tétraphénylsilicium distille sans décomposition au-dessus de 530°C.

Tous ces produits peuvent être considérés comme des monomères, pouvant se condenser, se polycondenser, se copolymériser, dans des conditions particulières.

Plusieurs procédés peuvent être employés pour l'obtention de ces corps :

1) Méthode de ROCHOW (ou méthode directe)

- donne un mélange de plusieurs composés qui peuvent être séparés par distillation.

La composition du mélange dépend :

- de la température
- des proportions du mélange
- du catalyseur employé
- du temps

ce qui permet de régler en quelque sorte la réaction et d'obtenir par sélection le composé choisi.

Schématiquement, elle consiste en : chauffage d'une masse de silicium pulvérisé plus catalyseur, plus passage de vapeur du carbure halogène à travers la masse chauffée.

Il est important de ne chauffer qu'à la température où commence la réaction sinon, les composés formés peuvent brûler ou se décomposer, et l'on obtiendra ainsi peu d'organo-siliciques.

2) Méthode de substitution - consiste à remplacer graduellement des atomes d'halogène d'un dérivé halogéné du silicium par un composé organique et ce, par différentes méthodes.

a - Emploi des dérivés organiques du Zn - Hg - Al

Zn = zinc Hg = mercure Al = Aluminium

fixe les dérivés aliphatiques, non les groupements aromatiques.

Exemple : $(C_6 H_5)_2 Hg + Cl_4 Si \rightarrow (C_6 H_5)_3 Si Cl + C_6 H_5 HgCl$
diphényl mercure + tétrachlorosilane $\rightarrow$ phényltrichlorosilane +
chlorure de monophénylmercure.

b - Condensation par le sodium : réaction de Wurtz avec un peu d'acétate d'éthyl

$Cl_4 Si + 4 C_4 H_9 Cl + 8 Na \rightarrow Si (C_4 H_9)_4 + 8 Cl Na$
chlorure d'isobuthyl

méthode utilisée seulement pour la préparation des tétralcoylsilicium,
plus facilement contrôlable si elle est scindée en deux temps.

- c - Méthode de GRIGNARD - la plus utilisée
- substitution par les composés organomagnésies
 - méthode en deux temps

Schématiquement: premier temps :

halogénure alcoolique ou arylique
convenable

+

magnésium

+

éther aliphatique à chaîne non ramifiée

↓

halogénure d'aryl ou d'alcoylmagnésium
(désigné sous le vocable : a)

deuxième temps :

a + halogénure ou éther silicique

↓

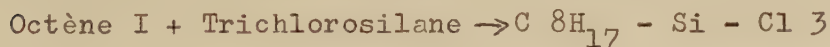
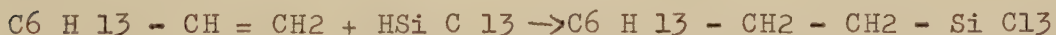
Halogénure de magnésium ou alcoolat qui précipite + composé silicique dans le solvant (s'il s'agit d'un éther silicique).

On obtient le composé silicique dissout dans le solvant : il ne reste plus qu'à le distiller. En fait, il s'agit presque toujours d'un mélange de produits ; le premier produit obtenu réagissant le plus souvent avec le reste du mélange. Certains réactifs peuvent servir eux-mêmes de solvant.

3) Méthode d'addition

On fixe un silane sur un groupement organique non saturé :

- par chauffage généralement en présence d'un peu de peroxyde d'acétyl ou sous pression, ou sous ultra violet, ou par emploi d'un catalyseur (chlorure d'aluminium, cuivre, mercure)



mono - octyl trichlorosilane

4) Méthode de transposition

utilise l'action d'un catalyseur pour créer de nouvelles liaisons C - Si dans un dérivé organosilicique ou dans un mélange de dérivés.

Les produits obtenus par ces différentes méthodes peuvent être classés en plusieurs groupes :

1°- Alcoylsilicium : 2 types : série aliphatique :
 tétraméthylsilicium : $(\text{CH}_3)_4 \text{Si}$, liquide incolore peu odorant,
 température d'ébullition 26°C .
 Tétraéthylsilicium $(\text{CH}_3 \text{ CH}_2)_4 \text{Si}$, bout à 154°C .
 Série aromatique : tétraphényl silicum $(\text{C}_6 \text{ H}_5)_4 \text{Si}$.
 cristallisé en feuillets incolores
 fond à 233°C .
 ébullition 530° .

mixtes - sont nombreux lorsque les 4 radicaux liés à l'atome de silicium sont différents, celui-ci est asymétrique. Il présente alors l'isorémie optique.

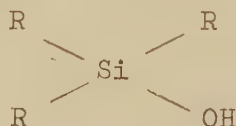
2°- Alcoylsilane : méthylsilane : $\text{CH}_3\text{-Si H}_3$.

3°- Alcoyl halogénosilane : très importants car sont à la base des silicones polymères.
 La réactivité de l'halogène permet leur transformation facile en:
 - silicol
 - alcoxysilane
 - siloxanes
 conservant leurs groupements organosiliciques présents dans l'halogénure.

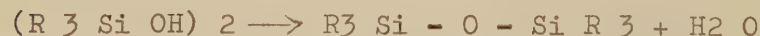
a) Les alcoylfluoro silanes : ne nous intéressent que peu car, réactifs moins bons que leurs homologues chlorés ; le fluor lié au silicium étant plus difficilement hydrolysé que le brome et le chlore. Les corps qui en découlent ont des propriétés très différentes.

b) Les alcoyl bromosilanes : ne nous intéressent pas non plus.

c) Les alcoyl chlorosilanes : contenant la liaison Si.-H
 Il faut signaler que la vivacité de leur réaction chimique est atténuée par l'influence modératrice des trois radicaux organiques. Par hydrolyse on obtient des trialcoylsilanols :



Les trialcoylsilanols par condensation vont donner les organo disiloxanes, ainsi :

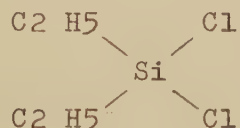


soit : $(\text{R}_3 \text{ Si})_2 \text{ O} + \text{H}_2 \text{ O}$

Ces corps sont très employés dans l'industrie pour la préparation des silicones.

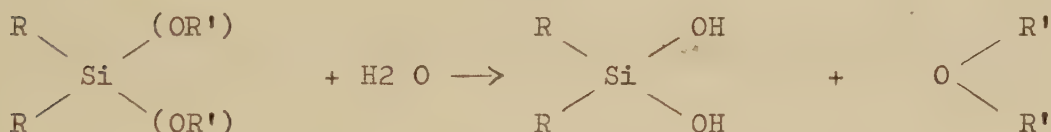
Enfin, la grandeur du radical R. a une influence prépondérante sur la vitesse de la condensation ainsi les radicaux méthyl se condenseront beaucoup plus vite que les autres.

d) Les di alcoyl di halogéno-silanes - le plus intéressant étant le di éthyl dichlorosilane : c'est lui seul que nous allons voir.



préparé le plus souvent par action directe sur le chlorure d'éthyle du silicium.

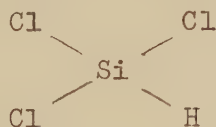
Avec les alcools, donne les esthers qui vont s'hydrolyser pour donner des dialcoyl silicols



Ces di alcoyl silicols vont se condenser et donner des organo silicone polymères. La vitesse de condensation de ces di alcoyl silicones est toujours tributaire de la longueur et de l'importance du radical R. Ainsi, le diméthyl silicol se condense si vite qu'on n'a jamais pu l'isoler.

Ces organo siloxanes sont à la base de toute la chimie des silicones, comme nous l'avons déjà dit.

e) Les alcoyl trichlorosilanes :

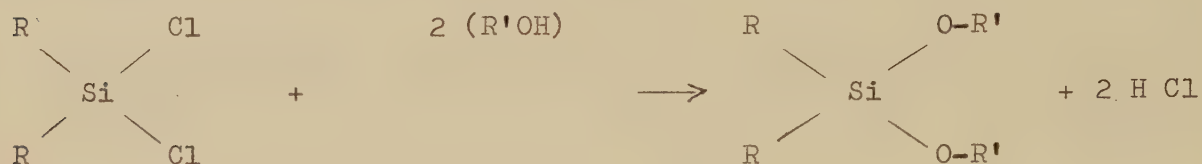


Ces corps s'hydrolysent très rapidement puis se polycondensent et se polymérisent ; ainsi, ces composés intermédiaires sont très rarement isolés sous la forme de monomère.

Les alcoyl-alcoxy-silanes

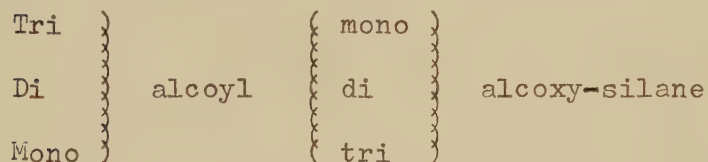
Obtenus par action des alcoyl-chlorosilanes sur les alcools.

Par exemple :



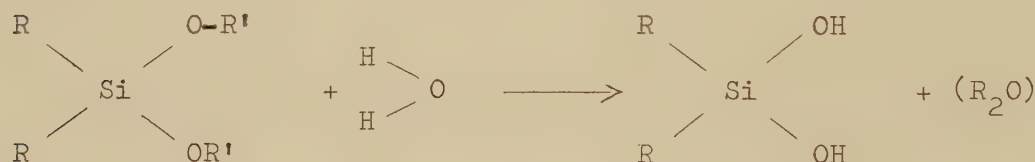
mais on obtient aussi ces corps par le procédé Grignard.

Les corps obtenus peuvent donc être :

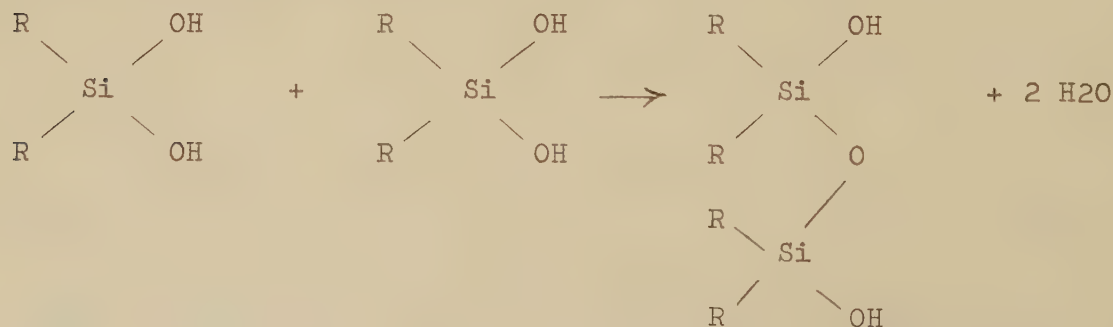


Ces corps s'hydrolysent aussi facilement pour aboutir à des silicols et, ensuite par condensation et polymérisation aux silicones :

Exemple :



2 molécules se condensent :



Leurs propriétés rejoignent donc celles des alcoyl chloro silane. Les di alcoyl silanes sont des matières intermédiaires avantageuses pour la fabrication des résines de silicones.

-:-

LES POLYMERES ORGANO-SILICIQUES - GENERALITES

-:-

Un polymère est un corps dont la molécule est formée par la répétition d'une unité structurale (ou motif) liée à elle-même suivant un nombre donné, pour un corps donné. Il s'agit en fait, ci, de tout arrangement de deux ou plusieurs atomes de silicium portant des substituants carbonés, quel que soit le mode de liaison et le nombre d'autres éléments dans la molécule.

- Les chaînes siliciées : Si - Si : sont instables lorsqu'elles sont très longues et facilement coupées par un agent d'alcoylation, la chaleur, les alcalis, les oxydants. Leurs polymères sont donc de petites molécules sans débouchés industriels notables, tout au moins jusqu'à présent.

- Les chaînes silico-carbonées :

La liaison Si-C a déjà été étudiée sur le plan qualitatif. On a déjà vu qu'elle possède dans quelques molécules choisies une résistance exceptionnelle :

- à la chaleur
- à l'oxydation

Les polymères silico-carbonés sont généralement préparés à partir des alcoyl chlorosilane dont on remplace un chlore de chaque motif structural par un motif structural analogue : il s'agit d'une condensation puisqu'il y a élimination d'un sel de chlore, en général minéral.

- Les réseaux et les chaînes de siloxanes : la liaison de base est Si-O- : leur dénomination courante est silicones polymères, ou polymères de silicone, ou tout simplement silicones organo-siloxanes, oxydes organosiliciques. C'est en effet par analogie avec le groupement cétone $C = O$ que le nom de silicone a été choisi. En fait, il n'existe pas de fonction $Si = O$ à l'état libre, tout corps la possédant se transformant d'emblée ou presque en polymère ou même en superpolymère.

Ce sont les siloxanes que nous allons maintenant étudier dans un chapitre à part.

LES SILOXANES POLYMERES

I°- GENERALITES :

Les copolymères, les co-dondensats, les condensats et les polymères de siloxanes sont en général des matériaux de synthèse à très grosses molécules (macromoléculaires). Leurs poids moléculaires sont de l'ordre de 1 000 fois plus considérables que celles des substances ordinaires de la chimie organique. Ils dépassent 50 000 et peuvent atteindre 4 à 500 000.

Ces macromolécules sont généralement formés par des enchaînements atomiques se développant dans une seule direction de l'espace : elles sont filiformes ou, comme l'on dit, linéaires, ou monodimensionnelles. Une fibre d'élastomère de silicone est, en général, formée par la juxtaposition de tout un groupe de macromolécules parallèles les unes aux autres.

Mais il est possible, dans certains cas, de créer entre ces macromolécules linéaires, certaines liaisons transversales, sorte de pont jeté entre les chaînes filiformes. Cette réticulation est appelée, par analogie à la chimie du caoutchouc, vulcanisation, bien qu'ici le soufre n'entre pas dans la détermination de ce pontage entre les molécules.

Enfin, il est également possible d'obtenir des structures moléculaires croisées dans les 3 dimensions.

Plus la macromolécule est courte, plus le produit est fluide; en associant plusieurs macromolécules courtes on obtient généralement des produits pâteux (gomme) puis durs (résine). De même, à une structure moléculaire linéaire correspond une certaine fluidité, à une structure croisée un silicone solide.

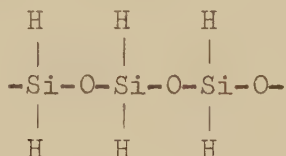
Enfin, les propriétés de chaque silicone sont encore fonction des groupements organiques portés par la chaîne.

Il en résulte qu'en agissant sur tel ou tel facteur, il est possible de varier indéfiniment la gamme des silicones. Trois grands groupes ont cependant été isolés :

- les huiles
- les gommes ou élastomères
- les résines

2°- ORGANISATION MOLECULAIRE

Le type d'une chaîne linéaire simple de silicone se présente ainsi :



qui peut se résumer en cas de polymère de siloxane :



- Leurs constantes physiques sont proches des silanes.
- Leurs constantes chimiques très différentes (en particulier ne s'enflamme pas à l'air).

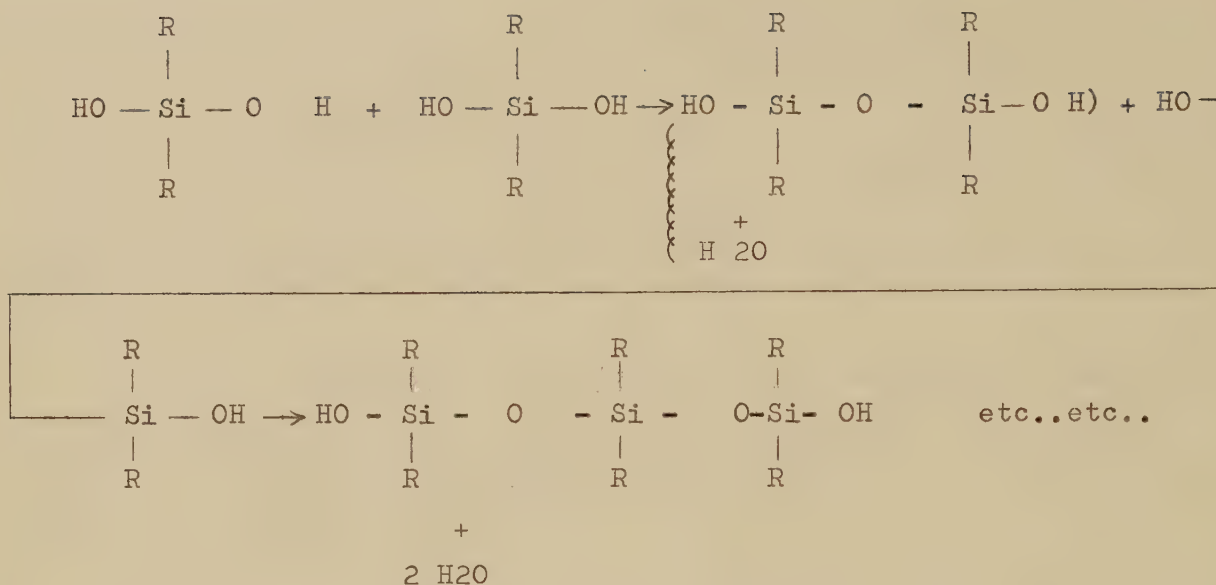
Lorsque H est remplacé par un groupement organique R (R = alcoyl ou aryl, ou les 2), nous obtenons les organo siloxanes qui nous intéressent. Si-O étant très stable d'une part (grande affinité du silicium pour l'oxygène, nous l'avons déjà vu),

R
|
-Si= étant souvent inerte et résistant à l'oxydation, il s'ensuit

que la combinaison possèdera une stabilité à la chaleur et une résistance vis-à-vis de certains réactifs, que l'on ne trouve pas dans les polymères organiques.

L'oxygène, charnière de raccordement de "l'unité siloxane"

La formation des organosiloxanes est, en général, une réaction de condensation intermoléculaire des organosilane diol, suivant le schéma suivant :

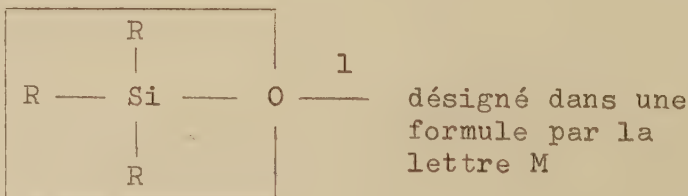


Cette réaction est en rapport avec le radical hydroxyle (OH) libre à l'extrémité d'une chaîne : et sa réactivité va être la même, qu'il soit fixé en fin de chaîne d'un polymère, ou sur un monomère, la viscosité croissante du mélange ne la modifiant pas. Cependant, au fur et à mesure de la polycondensation, le nombre des radicaux hydroxyles décroît et les "collisions efficaces" deviennent moins fréquentes. Pour les augmenter, il faut alors, soit chauffer ce qui, en même temps, chasse l'eau obtenue, soit employer des déshydratants ou des catalyseurs, soit combiner diverses de ces méthodes entre elles.

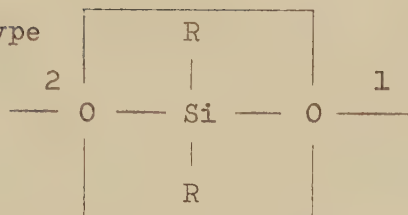
Le nombre de radical hydroxyl dans le motif du polymère (c'est-à-dire au niveau du monomère répété et modifié par la réaction), va conditionner la réactivité de ce motif.

C'est ainsi que nous allons obtenir des unités siloxanes :

mono fonctionnels : type

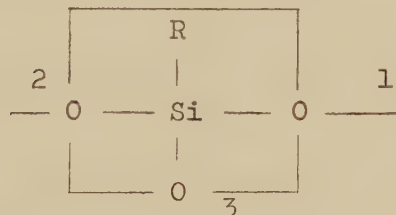


difonctionnels : type



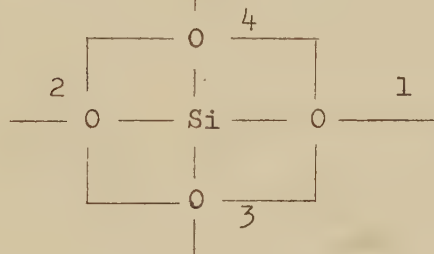
désigné dans une formule par la lettre D

trifonctionnels



désigné dans une formule par la lettre T

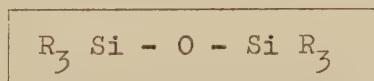
tétrafonctionnels



désigné dans une formule par la lettre Q

L'atome d'oxygène reliant deux atomes de silicium n'entre que pour moitié dans la formule du monomère, ou plutôt du motif. C'est pourquoi sur notre schéma, le cadre limitant ce dernier est ouvert, et l'atome d'oxygène s'y trouve à cheval.

Ainsi, un siloxane M2 pourrait s'écrire :

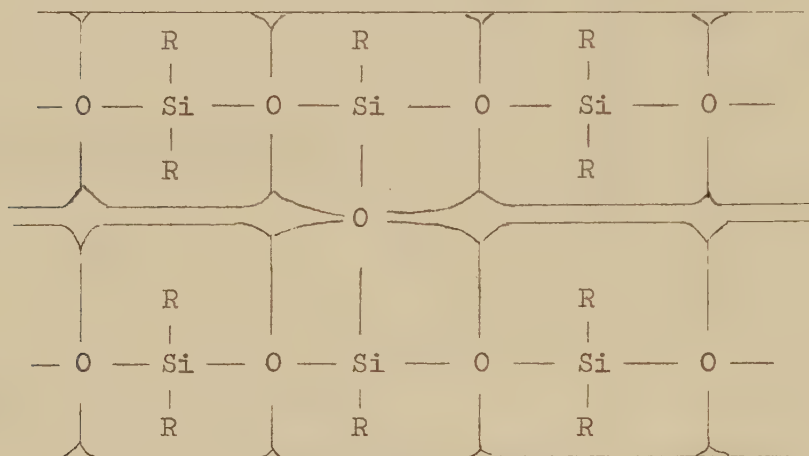


Tous ces types de groupements constitutifs peuvent, théoriquement, s'associer différemment, donnant l'immense variété de types de combinaisons existant entre les polysiloxanes.

- L'unité M ne peut s'associer qu'une seule fois avec elle-même (hexa organo siloxane)
- L'unité D peut, en se combinant à elle-même, donner des cycles fermés, ou de longues chaînes sans fin de polysiloxanes.
- Les unités : D + M peuvent donner de longues chaînes linéaires où M sera un groupement terminal en "stoppeur".

- Les unités T seules donnent naissance à des maillons réticulés et, par combinaison avec des unités D à des réticulations tridimensionnelles de chaînons linéaires de type (D_X).

A ce niveau, les unités T et D se conjuguent en nombre pratiquement illimité de réseaux spatiaux. Par exemple :



mais ces unités D peuvent s'associer à des unités M qui, comme nous l'avons vu, agissent comme stoppeurs de chaînons.

Les unités Q peuvent se combiner avec des unités D ou M pour donner généralement des structures de faible poids moléculaire. Parfois, l'association d'unités Q et D conduit à une structure moléculaire dite Spiro (en X) conditionnée par la disposition tétraédrique des atomes d'oxygène autour de l'atome de silicium.

II - Grouperments organiques de l'unité siloxane

C'est dans leur nature que réside la variante chimique des silicones. Suivant le radical organique fixé sur l'atome de silicium de ce motif siloxane, nous pouvons considérer 3 sortes de produits :

- des alcoyl siloxanes : où le groupement organique est un dérivé linéaire,
- des aryl siloxanes : où le groupement organique est un dérivé aromatique,
- des groupements mixtes : aryl alcoyl siloxanes - mélange des 2.

Les alcoyl-siloxanes :

Les méthyl siloxanes : la caractéristique de la liaison entre les radicaux méthyl et le silicium est que ces corps résistent bien aux agents d'hydrolyse et que, à température élevée (400 à 600°C en absence d'oxygène), ils donnent des produits de "craquage" type diméthyl siloxane cyclique, sans élimination de radicaux méthyl ou autre dégradation.

Enfin, c'est le seul type d'organo siloxane où il n'existe pas de liaison C-C puisque le groupement méthyl CH₃ est directement lié au silicium.

Une telle structure va mettre en jeu le caractère inorganique du réseau siloxane, car il ne contient que le minimum de substances organiques : caractère que nous allons retrouver en application pratique.

Les éthyl siloxanes : donnent plus de souplesse et plus de plasticité à la molécule,

- deux radicaux éthyl par atome de silicium donnent des polymères à type d'huile liquide pratiquement intransformable en gelée ou en élastomère.

au fur et à mesure que le nombre de carbone augmente dans la molécule, celle-ci va s'oxyder plus facilement que les premiers termes de la série. C'est ainsi que la vie d'un méthyl silicone peut être estimée à 10 ans à 200°, tandis qu'un amyl silicone est craquelé et détruit en 1 jour à cette température.

Les aryl silicones s'opposent aux alcoyl silicones :

C'est ainsi que : l'hydrolyse de diphényl dichlorosilane à froid et en présence de diluant va donner un rendement presque théorique de diphényl silane diol qui a été cristallisé.

A partir de ce corps, on obtient un hexaphényl trisiloxane cyclique.

Par contre, l'hydrolyse du diméthyl di-chloro-silane donne d'emblée des polysiloxanes, et les composés cycliques des méthyl siloxane s'obtiennent par craquage de la molécule.

L'obtention de polysiloxane diol linéaire peut être obtenue en chauffant aux environs de 200° du diphényl di chlorosilane s'hydrolysant. On obtient une résine brune et cassante, brûlant facilement, mais résistant remarquablement à l'oxydation.

On peut encore modifier les propriétés des aryl silicones en halogénant les radicaux phényles :

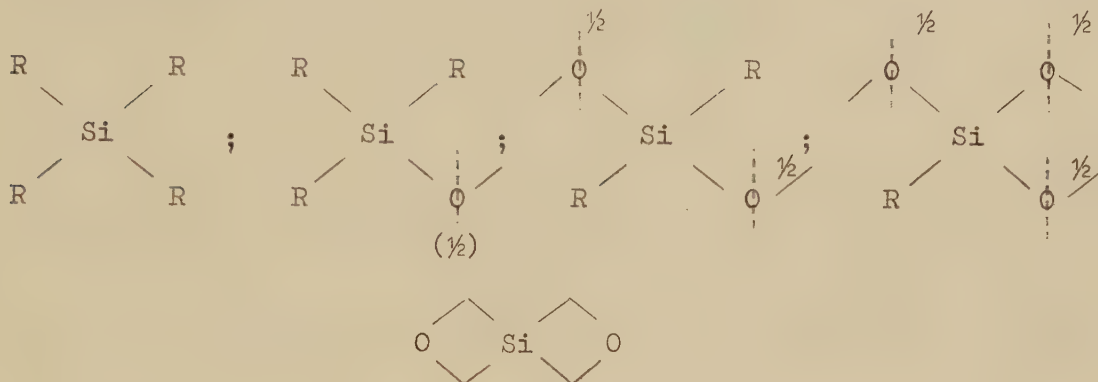
- si l'on introduit 3 atomes de chlore, dans chaque noyau benzénique, le produit n'est plus combustible :
- il résiste à l'oxydation
- il est stable à la chaleur jusqu'à 400°C
- il est soluble dans les hydrocarbures chlorés et dans d'autres solvants organiques
- de même, les fluorophénylsilicones sont particulièrement intéressants comme résines stables, incombustibles pour les usages aux températures élevées.

Les alcoyl aryl silicones : on peut obtenir de tels corps par fixation simultanée de radicaux alcoyle ou aryle, au même atome de silicium dans le corps intermédiaire ou par co-condensation d'alcoyl-silicol et d'arylsilicol en copolymère. On obtient ainsi une très grande variété de corps avec, dans une structure polymère, la possibilité de combinaisons variées de radicaux alcoyl et aryl, en proportions différentes, et dont les propriétés sont différentes, suivant leur composition. On constate ainsi que de tels polymères surpassent par leur résistance mécanique leur dureté ou leur souplesse, leur constante diélectrique, des silicones alcoylés ou arylés purs, et cette amélioration est obtenue sans sacrifier les autres propriétés intéressantes.

SCHEMA DE L'INFLUENCE sur les propriétés de la molécule des organo-polysiloxanes de leurs constituants :

De tout ce qui précède, on peut en déduire que les silicones forment un groupe de composés dont les propriétés les plus diverses seront obtenues logiquement par modification systématique de la structure moléculaire. Ce qui fait leur originalité réside dans le fait qu'il s'agit d'une gamme de composés allant de substances complètement alcoylées ou arylées, ou mixtes comme les organosiliciés purs, aux substances non alcoylées comme les silicates purs. Le tableau suivant illustre bien ceci :

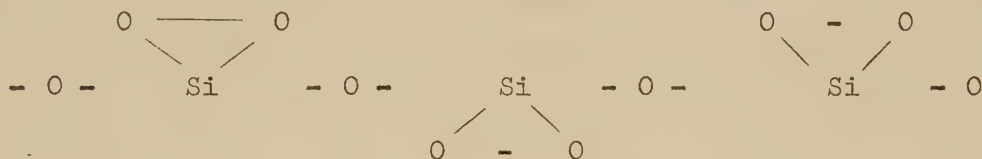
- dans la 2e, 3e et 4e molécule, l'oxygène n'y appartenant que par moitié



Ils ont donc une nature semi-organique, semi-minérale.

Leur structure moléculaire reflète la structure moléculaire des silicates "polymères" constitué par des tétraèdres

Si O₄



Mais les atomes d'oxygène ne reliant pas les atomes Si entre eux, sont substitués par des groupements organiques.

Ainsi, les éléments valenciels O, responsables de la formation du réseau tridimensionnel de nature cristalline ou vitreuse, vont être bloqués et les forces réticulogènes très affaiblies.

Les anions polymères des silicates s'opposent ainsi aux macromolécules des silicones.

Il en découle que : plus la fraction organique est quantitativement faible, plus le silicone aura un caractère "minéral" : ceci se fera donc sentir dans les méthyl-silicones où le radical CH₃ est le plus petit radical organique. Ce sont donc les produits les plus incompatibles avec les polymères organiques. Ils seront appropriés comme agents de séparation, incompatibles avec les cires, conférant des propriétés d'hydrophobie et de brillant aux produits de polissage.

- Ils constituent de bons diélectriques.
- Leurs propriétés physiques se modifient peu avec la température, donc seront remarquablement thermostables, plus que :
 - les polymères organiques
 - les silicones à groupement aliphatique plus condensés en carbone.

De même, plus la fraction organique sera quantitativement élevée, plus le silicone aura un caractère organique ; c'est là que l'introduction d'un aryl, à structure fermée (où les carbones sont plus solidaires les uns des autres dans l'espace que les dérivés aliphatiques à même nombre de carbones) va :

- augmenter la polarité de la molécule, ce qui augmente du même coup le pouvoir lubrifiant des huiles de ce type,
- exercer une action plus plastifiante sur les résines de silicones, et leur conférer une souplesse remarquable et plus résistante à la chaleur.

Le groupement, dans la même molécule d'un radical méthyl et phényl va, non pas contrarier leurs deux types d'actions, mais les renforcer : c'est ainsi qu'on obtiendra des produits de stabilité thermique remarquable et de plasticité supérieure aux précédents.

CLASSIFICATION DES SILICONES

-:-

On peut classer les silicones en :

- fluides
- résines
- élastomères

Nous ne donnerons que quelques détails rapides sur les deux premiers groupes. En effet, les produits les plus utilisés actuellement en odontostomatologie étant des élastomères, c'est sur ces derniers que nous nous étendrons le plus.

Les fluides sont des silicones non réactifs : leurs chaînes ne peuvent s'accrocher les unes aux autres, et il n'est pas possible de modifier leurs qualités physiques par catalyse. Leur viscosité, fonction de la longueur de la chaîne, est très variable.

Les résines et les élastomères, au contraire, sont des silicones "réactifs."

LES FLUIDES :

On peut les classer en 2 grands groupes :

- Les huiles
- Les pâtes et les graisses

A) Les Huiles :

Ce sont des liquides limpides, incolores, transparents, sans saveur, inodores, stables au vieillissement.

Cliniquement, ce sont essentiellement des méthylpolysiloxanes linéaires, de type "M D_n M". Il existe également des phénylméthylpolysiloxanes de structures moléculaires diverses, contenant des taux variables de phényle.

- leur compressibilité est élevée,
- la gamme de leur viscosité est très étendue : elle varie parallèlement à leur poids moléculaire moyen suivant la formule :

$$M = \left(\frac{\log \eta_{25} - 1,00}{0,0123} \right)^2 \quad \eta_{25} = \text{viscosité à } 25^{\circ}\text{C en cSk}$$

Les viscosités passant de 0,65 (pour M2) à près de 10^5 cSK et les poids moléculaires de 162 à plus de 300 000.

On voit donc que, pour des poids moléculaires auxquels de nombreux superpolymères organiques sont à l'état solide, on a encore des silicones fluides.

Leur variation de viscosité est d'autant plus faible avec la température que cette même viscosité est plus élevée. C'est une des particularités remarquables de ces corps dont la viscosité varie très peu avec la température, au contraire des huiles minérales.

Leur stabilité à la chaleur est bonne à la température normale, elles sont "indéfiniment" stables. Mais, aux températures élevées, les liaisons Si CH₃ sont oxydables et ce plus rapidement que les liaisons phényle, comme nous l'avons déjà vu.

Du point de vue chimique, ces produits sont :

- stables dans l'eau, les solvants organiques,
- leur viscosité se modifie légèrement au contact d'acides et de bases fortes,

- ils sont décomposés par l'acide nitrique concentré et le chlore,
- hydrophobes, ils ont une action hydrophobante et anti-adhérente, mais peuvent être émulsionnés dans l'eau.
- ils ont une faible tension superficielle :
 - a) ce qui leur confère un grand pouvoir fluant, leur permettant de s'étaler rapidement et régulièrement sur les surfaces où ils sont appliqués,
 - b) ce qui en fait de remarquables agents antimousses, même à des concentrations très faibles (10^{-5} par exemple),
 - c) ce qui leur permet d'empêcher l'exsudation des pigments de vernis colorés influençant la structure superficielle des vernis
 - d) ce qui leur donne la possibilité de régulariser la dimension des pores de matériaux mousse.

B) Les pâtes ou graisses

On les obtient en épaississant les huiles à l'aide de substances solides très dispersées ou dispersées, et susceptibles de gonfler (en particulier : acides salicyliques - résinates).

On obtient ainsi une gamme de produits lubrifiants couvrant le domaine de -40 à $+180^{\circ}$. Elles sont très employées dans l'industrie.

C) On emploie certains dérivés de ces différents corps en stomatologie comme huile de graissage des pièces à mains, des contrangles, ou de tout instrument qui doit être graissé et stérilisé par la chaleur.

LES RESINES :

Ce sont généralement des méthyl phényl polysiloxanes plus ou moins réticulés. Les propriétés sont conditionnées par :

- le rapport des groupements CH_3 et C_6H_5
- le rapport des unités siloxanés D à T, ou aussi à Q.

Livrées généralement en solution, elles se trouvent dans un état de polymérisation incomplète. On obtient par évaporation un précondensat mou et visqueux, qu'il faut finir et condenser et durcir par chauffage. Ce sont donc d'excellentes résines pour vernis au four.

Certains accélérateurs (composés organométalliques ou leur combinaison par exemple) permettent d'abaisser le temps et la température de cuisson nécessaire à leur durcissement.

Une fois obtenues, les résines de silicones se montrent très supérieures quant à leur durée dans le temps à des températures élevées (10 000 h à 180° par exemple), par rapport aux autres résines: époxy ou alkyde, qui sont déjà inutilisables après quelques heures passées à 200°C.

Ces résines possèdent également de bonnes caractéristiques diélectriques se modifiant peu avec la température. Les films de résine de silicone pur n'ont pas, en revanche, une grande solidité, mais ils ont une excellente adhérence sur :

- le mica
- l'amiante
- la fibre de verre

Enfin, ces résines peuvent se combiner avec certains composants organiques, ce qui améliore les propriétés mécaniques des silicones, tout en améliorant la stabilité thermique et les caractéristiques diélectriques des corps incorporés.

Ces réactions sont, en général, des réactions de co-condensation ou de transestérification.

Les résines de silicones sont également employées pour leur pouvoir hydrophobe et antiadhérent. Malheureusement, elles demeurent encore très cassantes et n'ont donc pas trouvé d'utilisation pour l'instant dans le domaine bucco-dentaire; cependant on a réalisé des spatules à algimates en résine de silicone.

LES ELASTOMERES DE SILICONE

-:-

On entend, sous le vocable d'élastomères, des substances élastiques, c'est-à-dire ayant la propriété de reprendre leur forme et leur volume après les avoir perdus, par une compression ou une extension, et dont la synthèse a été réalisée industriellement.

Les caoutchoucs de silicone occupent une place toute particulière dans l'ensemble des élastomères "de synthèse", en raison de leur structure et de leurs propriétés.

En vue de créer des charges préférentielles dans la molécule pour initier les réactions de pontage, on peut incorporer dans la chaîne des groupements vinyliques sous forme d'unités $\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}$.

Cette réticulation donnant dans l'espace des réseaux bi ou tri dimensionnels, est appelée vulcanisation, par analogie à la vulcanisation du caoutchouc, bien qu'il n'y ait pas de soufre incorporé, et que celle-ci se fasse même à froid. Il faut d'ailleurs noter que l'obtention de produits à propriétés élastiques satisfaisantes, est conditionnée par une grande pureté du dichlorosilane au départ.

Ces silicones réactifs donnent des gommes préformées ou formables au gré de l'utilisateur.

On distingue :

1°- Des silicones dits "à chaud"

L'élastomère est une masse pâteuse déformable (gomme) dont les propriétés sont fixées par une cuisson à 120-130° (généralement avec des peroxydes (de benzoyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$)). Celui-ci libère des radicaux libres qui enlèvent des atomes d'hydrogène aux molécules polymérisées, et les valences ainsi libérées permettent une rectification qui aboutit au produit vulcanisé final.

2°- Les silicones réactifs à froid ou RTV : Room temperature vulcanization = vulcanisable à la température de la pièce.

Ce sont des polymères à groupements terminaux réactionnels

(huiles) transformables par addition de composés au silicium polyfonctionnel (acide silicique et catalyseur métallique) comme agent de réticulation.

Il en existe deux variétés, elles-mêmes à prise rapide ou lente :

a) l'une autopolymérisante sous l'action de l'humidité de l'air : en y libérant une faible quantité d'acide acétique, sans adjonction de catalyseur séparé. On les groupe sous le vocable C.A.F. c'est-à-dire : colle à froid. La réaction est de quelques heures à plusieurs minutes, elle est fonction de la température, de l'humidité de l'atmosphère ambiante, de l'épaisseur de la couche du produit. Tout ceci pour un même composé.

Ils contiennent généralement un sel de métaux lourds (organo étain par exemple) comme accélérateur de prise, suivant les schémas dont nous avons parlé dans les chapitres précédents.

Ils nécessitent souvent mais pas toujours un adhésif spécial ou "primaire" pour adhérer à certains matériaux : métalliques, plastiques. Cet adhésif doit être régulièrement appliqué quand il est nécessaire sur la surface à enduire, et sécher 30 minutes environ (actuellement moins pour certains) avant l'application du C.A.F.

Les C.A.F. se vulcanisent en film mince à la température ordinaire. Le collant de surface disparaît en environ 30 minutes, mais la vulcanisation peut n'être complète qu'au bout de 24 à 48 heures, alors que le film est généralement de dureté suffisante au bout de 3/4 d'heure à 1 heure.

Ce sont des produits stables à la température ordinaire au-dessous de 40°, mais à utiliser dans les six mois suivant la livraison.

C'est un de ces C.A.F. que nous avons utilisé dans nos essais actuellement commercialisé d'ailleurs, choisi pour sa viscosité élevée et sa bonne résistance mécanique.

Tous les C.A.F. ne peuvent être utilisés comme matériaux médicaux, leur teneur en certains éléments organo-métalliques toxiques le contraindiquant.

b) La deuxième catégorie de RTV est un élastomère vulcanisant à la température ambiante par adjonction d'un catalyseur séparé. C'est ce produit qui est employé pour les prises d'empreintes. Ici, la vulcanisation est effectuée avec un type de composé organo métallique comme réactif et un silicate d'alkyl. On emploie généralement

l'octoate d'étain : $\text{Sn} \left[(\text{CH}_3 \text{ CH}_2)_6 \text{Co}_2 \right]_2$, en présence de silicate d'éthyl.

Les charges : Ce sont des produits d'addition qui déterminent le plus souvent les propriétés caractéristiques des vulcaniseurs d'élastomères, par leur nature, leur genre et leur qualité.

On distingue l'addition de charges actives et inactives :

- les charges actives : à particules très fines
- les charges inactives : de grain plus grossier

La transition entre les deux n'est pas nette dans certaines limites. C'est moins leur nature chimique que leur structure physique qui est responsable de l'effet d'un caoutchouc.

Les charges peuvent être des "noirs" actifs (suée) ou inactifs, ou des charges claires (actives : acide silicique silicate ; inertes : oxyde de zinc ou magnésie), ou insensibles à la chaleur (amiante, fibre de verre, poudre de mica).

Dans les matériaux employés en odonto-stomatologie, - on emploie généralement une charge de silice inerte finement divisée. Le choix d'une charge comme agent renforçateur est très difficile car l'attraction intermoléculaire des silicones, comme nous l'avons déjà vu, est bien moins grande que celle des élastomères de caoutchouc.

D'où l'influence de la charge sur la résistance au déchirement et à l'abrasion d'un caoutchouc de silicone est beaucoup plus décisive que pour les caoutchoucs polysulfure. La taille de ces particules doit approcher celle de la macromolécule du silicone.

On emploie également le bioxyde de titane comme charge claire. La proportion des charges est environ de 20 à 60 %.

- Les élastomères de silicone peuvent être teintés dans la masse ; cette particularité est utilisée en prothèse maxillo faciale pour obtenir des teintes "chair" dans la confection des oreilles ou de nez prothétiques par exemple. On emploie en général des pigments minéraux de préférence aux pigments organiques qui peuvent se décomposer partiellement à la lumière (sous l'influence de U.V., ozone, etc..).

- Propriétés physico chimiques - Il est évident que les élastomères de silicone vulcanisables à chaud aient leurs propriétés mécaniques supérieures aux R.T.V.

Cependant, la facilité d'emploi de ces derniers et la rapidité du processus de prise font que ces silicones constituent le matériau de choix pour les emplois médico chirurgicaux, et en particulier bucco-dentaires.

Les élastomères de silicones : conservent leurs propriétés élastiques dans de très larges intervalles de température (-50° à +300°) résistant des semaines à une contrainte thermique de 250° environ et encore élastiques à -100°C.

- peuvent être travaillés, filés ou moulés comme le caoutchouc.
- ils résistent à l'action :
 - du vieillissement
 - des huiles
 - de l'ozone et de l'oxydation en général
 - des rayons ultraviolets, des rayons corona et de l'arc électrique
 - des acides
- ils résistent moins bien aux alcalis
- ils gonflent dans :
 - l'essence
 - les composés aromatiques
 - les hydrocarbures chlorés, ce qui altère leurs propriétés physiques mais, après évaporation du solvant, ils se retrouvent identiques
- ce sont des isolants de grande valeur ayant une faible conductibilité électrique et thermique
- ils sont anti-adhérents.

Mais : - ils présentent une excellente perméabilité aux gaz et spécialement à la vapeur d'eau, tout en étant imperméables à l'eau et aux solutions aqueuses à cause de leur caractère hydrophobe.

Cependant, la vapeur sous pression entraîne un ramollissement définitif parfois, probablement par un processus de dépolymérisation.

PROPRIETES BIOLOGIQUES

Les élastomères de silicone sont doués d'une remarquable inertie physiologique : d'où leur emploi de plus en plus étendu en médecine, en odonto-stomatologie et en pharmacie.

Ce sont des matériaux de choix pour prothèses destinées à être implantées ou à demeurer en contact prolongé avec le tissu vivant.

En effet, ils sont :

- dépourvus de tout pouvoir antigénique
- insensibles aux actions enzymatiques
- rigoureusement insolubles dans les liquides organiques et les humeurs, et plus généralement incapables de donner des réactions de corps étrangers, autrement que par action purement mécanique :
- de densité analogue ou presque aux tissus vivants
- facilement stérilisables
- ne vieillissent pas.

Enfin, grâce à leur perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau, et à leur pouvoir anti-adhérent, ils permettent aux tissus sur lesquels ils sont apposés de "respirer" et de ne pas macérer. Il en résulte une tolérance remarquable à cette apposition, ce qui a guidé notre expérimentation et ne s'est jamais démenti.

Les propriétés remarquables de tolérance de l'organisme vis-à-vis des élastomères de silicone ne sont évidemment vérifiés qu'en l'absence de plastifiant, colorant, allergisant, réactif ou catalyseur toxique, pouvant rester emprisonnées dans les mailles moléculaires, et se trouver en contact avec l'"intérieur" d'un tissu vivant, et, d'une manière générale, tout adjuvant qui ne posséderait pas les mêmes propriétés biologiques que le matériau proprement dit.

C'est pour cette raison que toutes les variétés techniques des silicones ne sont pas également propres à l'utilisation médicale. Celle-ci ne sera possible qu'avec des matériaux qui peuvent être mis en oeuvre grâce à des catalyseurs et des adjuvants non toxiques ou qui disparaissent totalement après leur addition.

Fidélité de reproduction d'une surface par les R.T.V.

En premier lieu, il ne faut pas confondre entre vulcanisation et temps de prise ; cette dernière correspond au durcissement total du mélange. Elle est plus ou moins rapide selon les R.T.V. utilisés.

La vulcanisation correspond aux pontages inter-moléculaires et à l'arrêt total de la réaction chimique : elle peut durer 24 heures, parfois 2 semaines, soit beaucoup plus tard que la prise.

Il faut savoir qu'une contraction se produit généralement pendant une réaction de polymérisation : il en résulte un changement dimensionnel pouvant précéder la vulcanisation, particulièrement dans les matériaux à vulcanisation lente.

Cette contraction peut encore être légèrement accentuée lorsqu'il y a élimination de sous-produit de la réaction. Enfin, une copolymérisation s'accompagne de formation de plusieurs corps, des polymères à poids moléculaire bas pouvant s'évaporer et accentue encore cette contraction. De plus, lors de la séparation du R.T.V. du modèle, il peut exister des distorsions par libération de forces de contrainte.

Tout ceci ne joue pas dans les matériaux mis à notre disposition. Ceux-ci ont été testés et essayés ; des mesures précises ont été faites et les contractions obtenues lors de leur emploi sont à la "limite du tolérable".

Mais il en résulte que la couche de silicone doit être autant que possible d'épaisseur égale sur toute la surface du matériau support, et surtout qu'il est important de suivre à la lettre la notice d'emploi de ce matériau.

Enfin, en ce qui concerne la libération des forces de contrainte, les distorsions sont compensées lorsque le silicone adhère parfaitement au matériau sous-jacent.

DIVERS :

On peut obtenir des "caoutchoucs" mousse de silicone, à cellules ouvertes ou fermées.

Certaines huiles de silicones peuvent être additionnées à des mélanges destinés à l'obtention d'élastomères organiques ; ce sont des caoutchoucs modifiés aux silicones.

Enfin, il existe des élastomères de silicone fluorés, caractérisés par une grande inertie chimique, une perméabilité moins grande aux gaz et à la vapeur d'eau une stabilité remarquable : leur prix de revient est encore très élevé.

DEUXIEME PARTIE

EXPERIMENTATION

DEFINITIONS

-:-

PROTHESE ADJOINTE - On entend, en odonto-stomatologie, sous le terme de prothèse adjointe, la reconstitution prothétique d'une arcade dentaire par un appareil amovible formé : d'une base d'appui reposant sur le maxillaire à appareiller, sur laquelle sont montées les dents de remplacement, et d'éventuels moyens d'ancrage.

Cette prothèse adjointe est partielle lorsque l'arcade qu'elle reconstitue est "partiellement dentée", et totale lorsqu'il n'existe plus d'organes dentaires.

Elle doit répondre à plusieurs impératifs positifs :

1°- Fonctionnelle : donc, restaurer le mieux possible la fonction masticatrice défaillante et les troubles phonétiques éventuels.

2°- Esthétique : redonner à l'individu qui la porte, au repos comme à la mimique, un aspect harmonieux, suffisamment naturel et personnalisé pour que, autant que faire se peut, personne n'en soit choqué.

Elle doit répondre à certains impératifs négatifs :

- ne pas être nocive : c'est-à-dire ne pas favoriser la chute ou la destruction des dents restantes,
- ne pas accélérer anormalement, et de façon anarchique, la résorption des crêtes osseuses sous-jacentes pouvant aboutir à la formation de crêtes flottantes,
- ne pas blesser la muqueuse ni entraîner des accidents d'intolérance "in situ".

Devant l'apparition de plus en plus fréquente des pertes de substances des deux maxillaires d'étiologie variée (traumatiques, infectieuses, toxiques, chirurgicales surtout) on peut considérer que, plus souvent qu'autrefois, le Praticien peut se trouver dans l'obligation d'appareiller des sujets où, aux pertes dentaires, s'associe une perte osseuse de l'un ou des deux maxillaires, partielle ou totale.

Si la majorité de ces appareillages demeure l'apanage des "Spécialistes dans la spécialité", d'autres le sont beaucoup moins, soit du peu d'importance de la perte de substance (surtout sinelle n'entraîne pas de rupture de la continuité de la base osseuse), soit de sa localisation, compte tenu de son étiologie.

De plus, l'implantation de centre spécialement équipé obligeant parfois le patient à faire de grands déplacements, il est évidemment préférable, lorsque cela est possible, de pratiquer de tels appareillages au cabinet de l'Odonto-Stomatologiste traitant, lorsque ceux-ci ne nécessiteront aucun tour de main, connaissance ou matériel particuliers.

Il s'agit, dans ces derniers cas, essentiellement :

- de perte de substance partielle des crêtes sans solution de continuité,
- des petites pertes de substance plus complètes au maxillaire supérieur lorsqu'elles :
 - sont en dehors des crêtes du vestibule ou du sillon vestibulojugal
 - n'ont pas plus de 1 à 2 cm de diamètre,

même lorsqu'il y a communication entre les fosses nasales ou le sinus maxillaire et la cavité buccale, chez des sujets n'ayant jamais été irradiés.

C'est pourquoi, nous inspirant de ces cas simples, nous pensons qu'à l'heure actuelle, on peut rattacher à la prothèse adjointe classique sans perte de substance la prothèse adjointe avec perte de substance petite et limitée, et dont la construction relève des règles de l'art identiques à la précédente.

Le point de vue logique nous permet d'élargir l'éventail des cas cliniques étudiés, de donner plus de poids à cette étude, non seulement par l'augmentation du nombre de ces cas, mais aussi par leur "qualita" en quelque sorte, la perte de substance venant souvent augmenter ces difficultés d'appareillage.

PROTHESE MAXILLO-FACIALE - Elle a pour but de réaliser des éléments prothétiques destinés à restaurer, autant que faire se peut, une mutilation ou une perte de substance intéressant les divers tissus constituant le visage, quelle qu'en soit l'étendue ou l'importance, afin de redonner l'esthétique ou les fonctions défaillantes qui en résultent, et ceci de façon permanente lorsque la chirurgie esthétique est incapable de le faire, en partie ou en totalité, ou transitoire et complémentaire de certaines interventions

réparatrices. La prothèse maxillo-faciale est avant tout une prothèse adjointe particulière.

Le champ d'application de cette prothèse maxillo-faciale est donc très étendu : il comprend notamment :

- la confection et la mise en place de ligatures, arcs, gouttières ou selles dans les cas de fractures des maxillaires,
- l'appareillage des pertes de substances osseuses (prothèse obturatrice du maxillaire supérieur)
- l'appareillage des malformations de la voûte palatine et des malformations ou mutilations du voile (prothèse velopalatine)
- l'appareillage des grandes pertes de substance de la face (prothèse faciale externe), souvent associée à la prothèse obturatrice
- la confection des prothèses incluses intratissulaires.

L'expérimentation qui nous intéresse a surtout porté sur la prothèse "obturatrice", lorsque celle-ci nécessite une technique particulière.

En effet, dans ces cas, la prothèse confectionnée est essentiellement formée d'un obturateur et d'un support, ce dernier pouvant d'ailleurs être une prothèse dentaire, confectionnée selon les règles de l'art classique, en résine acrylique ou en métal.

Là aussi, il s'agit de prothèse adjointe et non fixée sur les dents restantes.

Nous allons, dans le chapitre suivant, donner un résumé de la technique particulière employée pour constituer un tel ensemble.

CHOIX DES METHODES D'UTILISATION DE L'ELASTOMERE EXPERIMENTE

-:-

Nous avons, dans le service, utilisé un élastomère de silicone, le CAF 4 de chez RHONE POULENC, pour la confection de pelote obturatrice dans le cas des pertes de substances à appareiller au maxillaire supérieur. Ce matériau, comme tous les silicones CAF, s'était montré :

- d'emploi simple,
- d'élasticité constante
- fidèle à la reproduction du modèle,
- toléré de façon excellente par les tissus.

De plus, bien évidemment, ce CAF 4 avait été étudié spécialement et ne contenait pas de produit toxique pour l'organisme humain.

Il était même si bien toléré que nous avons pu le mettre directement et immédiatement au contact de tissu cruauté par une intervention délabrante, voire une électro-coagulation étendue sous forme d'obturateur provisoire souple, permettant ainsi, dès le soir de l'intervention, au malade, d'absorber par la voie naturelle buccale ses repas, avec tout ce que cela a pu comporter de sensation de confort et d'amélioration pour les suites opératoires.

Les laboratoires se sont donc mis à l'étude et ont encore amélioré le matériau :

- il devint possible, grâce à l'adjonction d'un enduit spécial préalablement passé sur une surface de résine acrylique ou métallique, de fixer sur un tel support une couche plus ou moins épaisse de cet élastomère.

Et son emploi en expérimentation n'était plus limité à la fonction d'obturateur, mais aussi à celle de base d'appui des prothèses adjoindes sur la muqueuse buccale.

Donc, deux types principaux d'expérimentation :

- 1°- Comme obturateur,
- 2°- Comme base de support d'une prothèse classique ou très voisine.

TEMPS PROTHETIQUE DE L'EMPLOI DE L'ELASTOMERE UTILISE DANS LES
PROTHESES CLASSIQUES OU SEMI-CLASSIQUES

Dans notre expérimentation, le CAF 4 modifié a été essentiellement employé comme base de prothèse acrylique,

- soit nouvelle
- soit ancienne (rebasage)

Comme dans toute confection de prothèse adjointe, chaque phase de préparation est capitale et celle-ci devra être établie dans les règles de l'art.

La première empreinte (primaire) peut servir (surtout en prothèse totale) à la confection d'un porte-empreinte "secondaire" ; celui-ci sera ajusté en bouche suivant les critères habituels pour devenir un porte-empreinte individuel et "personnalisé" puis une deuxième empreinte, mieux utilisable que la première, sera prise.

Quoi qu'il en soit, le modèle en plâtre obtenu doit être la république la plus parfaite possible de la partie à appareiller, avec les limites vestibulaires nettes judicieusement délimitées reproduites.

L'enregistrement de l'occlusion centrée est pratiqué de la manière habituelle avec, soit directement des cires, soit des bases d'occlusion en true base et stents, ou en résine autopolymérisante habillée de cire.

La mise en articulateur et le montage des dents, dont on a choisi la teinte et la forme, précèdera les derniers essayages avant la mise en moufle de la prothèse.

Une fois l'appareil terminé, au laboratoire, poli et équilibré, on va pratiquer l'application de l'élastomère avant la mise en bouche.

Parfois, l'élastomère a été fixé sur une prothèse déjà existante (rebasage), soit directement par ajustage sur le patient, soit indirectement après la prise d'une empreinte utilisable.

DANS LA PROTHESE MAXILLO-FACIALE

L'élastomère a été utilisé essentiellement pour la confection de la pelote obturatrice, venant combler la perte de substance du maxillaire supérieur, et séparer la cavité buccale des cavités annexes pouvant être mises en communication (sinus maxillaire fosse nasale).

Cette pelote obturatrice est supportée par une plaque de résine acrylique venant redonner le relief de la voûte palatine détruite.

Cette plaque, amovible, peut elle-même être une prothèse classique portant les dents prothétiques en remplacement de celles qui manquent sur cette arcade.

La réalisation d'une telle prothèse à deux étages demande une technique plus délicate que la réalisation d'une prothèse adjointe classique.

LA PRISE D'EMPREINTE est particulière ; elle nécessite le comblement de la cavité par des compresses huilées ou vaselinées afin d'empêcher la fuite du matériau d'empreinte dans cette cavité où le déchirement de l'empreinte lors de son retrait, lorsque l'empreinte totale de la cavité ne peut être obtenue. De plus, ces compresses doivent laisser libres suffisamment les bords de la perte de substances pour en obtenir les reliefs et les contours exacts.

Les matériaux utilisés doivent être suffisamment souples pour que l'empreinte puisse être retirée sans traumatiser le patient et sans déformation.

Sur le modèle en plâtre, on construit l'appareil de soutien selon la méthode classique, sans tenir compte de l'obturateur. La prise de l'articulé est souvent faussée par la bascule dans la cavité de la base d'occlusion, d'où : nécessité d'employer un plan dur de soutien, de maintenir le mieux possible par un doigt ou un miroir la base d'occlusion utilisée lors de la détermination de la hauteur et de ce plan d'occlusion, parfois d'accepter une certaine position d'"équilibre" de cette base lorsque la perte de substance est très importante.

La maquette comportera les matériaux les plus légers possibles en particulier les dents seront en résine. Elle sera essayée et terminée comme une prothèse classique en résine dure ; on y ajoute ensuite un champignon de résine, venant exactement au centre de la cavité à combler, de hauteur environ moitié moindre, destiné à la rétention de l'obturateur souple, qui, lui, sera préparé à part,

par étalement de plusieurs couches sur le fond de la cavité reproduite dans le plâtre.

L'ensemble est enfin essayé. Parfois, des retouches de l'articulé sont nécessaires avant la mise en bouche définitive, le nouvel appareil ainsi confectionné en deux étages se plaçant dans une position d'équilibre différente de celle prévue lors de sa confection.

-:-

RAPPEL DES QUELQUES PROPRIETES PARTICULIERES DU CAF 4
MODIFIE UTILISE

C'est un élastomère de silicone auto-vulcanisable. Chimiquement, il s'agit d'un diméthylpolysiloxane chargé de silice micromisée qui, sous l'influence de l'humidité, se polymérise pour donner une masse élastique assez comparable au caoutchouc naturel.

La résistance à la température élevée est remarquable. Ce produit supporte aisément 200°C sans perdre aucune de ses qualités mécaniques. Il reste également souple, même aux températures très basses. C'est le corps élastique qui possède la plus faible rémanence connue aux déformations. Il est, enfin, imperméable à l'eau et extrêmement perméable, au contraire, à la vapeur et aux gaz.

Comme tous les silicones, il possède de remarquables propriétés biologiques qui assurent une tolérance parfaite, même à la suite d'un contact prolongé avec les muqueuses, de même que certaines gomes silicones qui sont également utilisées en chirurgie pour la réalisation de prothèses intracorporelles.

Il est à noter qu'il s'agit d'un des rares matériaux plastiques connus pour ne provoquer ni réactions allergiques, ni réactions pyrogéniques.

Sa polymérisation (appelée aussi vulcanisation par analogie avec les caoutchoucs ordinaires), ne nécessite, pour être complète, que l'action de l'eau. Cette dernière étant en général apportée de l'extérieur. Son temps total de prise dépendra de plusieurs facteurs, et notamment l'humidité ambiante et la température.

C'est ainsi que la polymérisation commence dès la sortie du tube par la simple action de l'humidité atmosphérique, mais que la vitesse de polymérisation atteint son maximum dans l'eau bouillante. C'est pourquoi il est utile d'immerger les pièces dans l'eau très chaude pour activer le processus.

La polymérisation du matériau est accompagnée d'un dégagement d'acide acétique. Cet acide acétique est facilement éliminé, précisément lors des immersions des pièces dans l'eau chaude additionnée d'un peu de bicarbonate de soude. Il faut noter que les qualités mécaniques ne sont totalement obtenues que 48 heures après le

début de la polymérisation, alors que le durcissement est obtenu en ½ heure environ.

Avant polymérisation, il se présente sous la forme d'une pâte rose consistante, d'autant plus visqueuse que sa déformation est imposée plus rapidement, cette viscosité ayant été spécialement déterminée pour que les empreintes et formages se conservent sans changement dimensionnel notable jusqu'à l'obtention de la polymérisation. Cette qualité précieuse l'empêche de fluer ; il est nécessaire d'utiliser un produit de lissage qui permet son étalement en couche mince et l'obtention de surfaces impeccables.

Ce matériau n'adhère spontanément qu'à la silice, au verre et à certaines céramiques. Pour obtenir une excellente adhésion sur les résines acryliques et sur les métaux, deux adhésifs différents ont été mis au point.

Au contraire, pour empêcher une adhérence intempestive sur les plâtres, un produit bouche-pores a été étudié spécialement pour cet usage.

TECHNIQUES D'UTILISATION DU CAF 4 MODIFIE POUR LE BASAGE DES PROTHESES ACRYLIQUES

1°- La prothèse terminée, polie et articulée, était ensuite meulée de manière à enlever la résine acrylique sur toute sa base, pour faire place au matériau, sur une épaisseur de 1 mm environ. Ce meulage avait, en outre, l'avantage d'aviver la surface, ce qui permettait l'accrochage de l'adhésif.

Aux endroits où l'on désirait augmenter l'amortissement élastique (essentiellement :

- les papilles bunoïdes
- le raphé médian
- les zones de Schröder)

et en particulier lorsque des pertes de substance devaient être comblées, on n'hésitait pas à enlever autant d'acrylique que la solidité de la prothèse pouvait le permettre.

2°- La prothèse ainsi préparée était enduite d'une couche dense d'adhésif.

3°- Un séchage de 20 minutes sous infrarouge ou à l'étuve 60-70° fut nécessaire pour obtenir la disparition du collant.

ENROBAGE DU CAF 4 MODIFIE

1°- Sur la surface ainsi préparée, et qu'il fallait éviter de toucher avec les doigts, des cordons de matériau furent directement disposés avec le tube, en évitant le plus possible l'inclusion de bulles d'air. Une douzaine de centimètres de cordon correspondant à environ 10 g se sont montrés nécessaires pour une prothèse du haut. Pour une prothèse du bas, un cordon en fer à cheval, déposé sur la crête, suffisait en général.

2°- Il fallait procéder immédiatement après le dépôt des cordons au lissage avec une spatule, ou même plus simplement avec la pulpe de l'index constamment humectée avec l'agent de lissage.

Cette partie du travail fut la seule qui demanda un certain entraînement, car elle devait être opérée rapidement, la polymérisation débutant au contact de l'humidité atmosphérique ambiante et le

lissage devant être terminé en moins d'une minute, faute de quoi des grumeaux irréversibles apparaissaient à la surface.

Plus les quantités d'agent de lissage étaient faibles, meilleur fut le résultat. Il fallait avoir bien soin, en écrasant les différents cordons déposés pour réaliser la couche de basage, de ne pas incorporer de bulles d'air, et en particulier de ne faire aucun malaxage ou pétrissage mais au contraire une sorte de modelage sous pression légère.

Une fois la couche obtenue, on attendait 5 à 10 minutes pour que le produit de lissage soit évaporé.

3°- On appliquait ensuite la prothèse sur le modèle en plâtre préalablement recouvert de deux couches parfaitement sèches de bouche-pores spécial, et l'on pressait modérément, à la main, la prothèse sur le modèle en plâtre. Le matériau en excès devait être chassé entre les bords de la prothèse et le plâtre, sinon, la quantité déposée était insuffisante ; il valait mieux, alors, enlever et recharger.

Il s'était montré bon d'ajouter, tout le long du bord vestibulaire de la prothèse, après l'avoir meulé sur 1 mm environ, en hauteur, un léger cordon de pâte qui, retournée et lissée sur les surfaces attenantes en résine préalablement enduite d'adhésif, a permis la réalisation d'un bord souple qui augmentait beaucoup le confort et la contention de la prothèse (joint périphérique).

4°- L'ensemble ainsi préparé devait être, soit maintenu sous presse en interposant des cales en caoutchouc, soit monté sur l'articulateur et maintenu sous pression modérée, soit encore immergé dans un polymérisateur sous pression, du type "Hydroflash" contenant de l'eau à 35-40°C.

Le montage sous presse ou sur articulateur ont pu être avantageusement immergés dans l'eau à 40-50°C. Dans ces conditions, la prothèse put être retirée de son modèle au bout de 45 minutes alors que, à l'air ambiant, il aurait été nécessaire d'attendre une dizaine d'heures.

FINITION DE LA PROTHESE

1°- Une fois démoulée, la prothèse était retouchée, les bords étaient découpés aux ciseaux fins ou mieux, au bistouri parfaitement aiguisé, et certaines parties meulées, grande vitesse ou mieux, fraisées. Le meulage et le fraisage se réalisaient d'autant plus facilement que la polymérisation était plus complète. Cependant, ceci

n'était pas toujours commode, le matériau pouvant se déchirer parfois, rendant les retouches alors encore nécessaires, plus difficiles.

2°- Dans ce dernier cas, quand on avait des apports de produit à faire, on devait laver abondamment à l'eau sans aucun déter-sif, éventuellement avec brossage léger.

Après séchage à l'alcool, on humectait avec le produit de lissage les parties à retoucher, et il fallait bien incorporer et lis-ser ces apports selon la technique précédemment décrite.

Dans le cas où l'on devait enlever la couche d'élastomère de silicone sur une prothèse basée depuis quelque temps, on trempait l'ensemble dans le cyclohexane. Le CAF 4 polymérisé devenait ainsi friable et se détachait assez aisément. Un nouveau basage s'effec-tuait alors, selon la technique habituelle. Mais on a aussi rebasé directement au fauteuil des prothèses acryliques par modelage di-rect de l'élastomère sur la muqueuse buccale du patient, technique que nous allons maintenant décrire.

TECHNIQUE DU BASAGE EN BOUCHE SUR PROTHESE ACRYLIQUE

La polymérisation du CAF 4 dégageant de l'acide acétique en quantité d'autant plus grande que la vitesse de polymérisation est plus rapide, cet acide acétique doit être neutralisé ou éliminé pour éviter l'irritation de la muqueuse, comme précédemment.

LA TECHNIQUE EST LA MEME D'AILLEURS :

1°- La prothèse en résine acrylique est d'abord meulée pour enlever sur l'intrados l'acrylique qui doit être rebasé. Le meulage insiste particulièrement sur les points d'appui où l'amortissement élastique doit être important. Il doit être poursuivi sur toutes les parties où le CAF 4 devra adhérer, même si on ne désire pas enlever l'acrylique. La surface doit, en effet, être avivée pour permettre l'accrochage de l'adhésif. Lorsqu'un essai en bouche est fait en cours de meulage, on a soin de la laver abondamment à l'eau et de la sécher à l'alcool.

2°- La surface ainsi préparée est ensuite d'une couche suffi-sante d'adhésif. Il est bon d'accélérer le séchage de cet adhésif par la chaleur à 60-70°C qui s'obtient facilement, par exemple avec une simple lampe à incandescence posée à quelques centimètres de la préparation.

Dès que l'adhésif a perdu son collant, le basage put être réalisé. On prépare 100 ml de solution neutralisante par dissolution de 4 à 5 mesures d'agent neutralisant dans 100 ml d'eau tiède. Une partie de cette solution servira à tremper la prothèse, l'autre à rincer la bouche du patient.

On étale les cordons d'élastomère de manière à déposer une couche de 1 à 2 ml sur toute la surface préparée de la prothèse.

Ces cordons sont étalés et bien incorporés les uns aux autres à l'aide d'une spatule (ou du doigt) trempée dans l'agent de lissage. On évite le plus possible la formation de bulles. La surface de l'acrylique doit être entièrement recouverte sans manque ni aspérité.

On laisse sous la lampe à incandescence (ou à infrarouge) quelques minutes pour évaporer le produit de lissage. La prothèse ne doit plus sentir alors que l'acide acétique (odeur de vinaigre).

ESSAIS EN BOUCHE

1°- Le patient se rince une première fois la bouche avec la même solution neutralisante, la prothèse est trempée dans la même solution puis introduite en bouche bien à plat sur la muqueuse, sans inclure d'air entre elle et la prothèse qui y est appliquée avec une pression modérée. Le CAF en excès doit légèrement en déborder les bords vestibulaires.

2°- La prothèse est ainsi laissée en place, bouche fermée une minute ou moins si le patient se plaint d'irritation ou de brûlure provoquée par le dégagement d'acide acétique assez rapide au contact de la salive.

3°- Au bout d'une minute, la prothèse retirée avec précaution est d'abord plongée doucement dans l'eau tiède, la viscosité du CAF permet en effet d'en conserver l'empreinte.

4°- Au bout de deux minutes pendant lesquelles le patient fera un ou deux rinçages de bouche avec la solution neutralisante, la prothèse est retirée de l'eau tiède, de nouveau trempée dans la même solution et remise en bouche.

5°- La prothèse peut y rester un quart d'heure à 20 minutes, le patient mordant de temps en temps. Toutefois, si la couche de produit déposée était particulièrement épaisse, ou si des érosions ou petites plaies de la muqueuse existaient antérieurement, il serait bon de retirer la prothèse pour permettre une nouvelle neutralisation avec rinçage de bouche.

FINITION DE LA PROTHESE

1°- Au bout d'un quart d'heure à 20 minutes, la prothèse peut être retouchée ; les excès seront découpés au ciseau ou au bistouri bien aiguisé et un joint périphérique peut même être réalisé, au besoin en faisant pratiquer au patient les tests de Herbst ou de Devin, ou les deux, au fur et à mesure qu'on le complète, par addition de cordon de CAF sur le bord libre de la prothèse. Ici, les apports successifs ne font alors que le précédent apport n'est pas encore complètement durci mais simplement gelé. C'est une méthode beaucoup plus difficile à réaliser qu'avec la pâte de Kerr, mais elle est très satisfaisante quand on en a pris l'habitude et qu'on l'a réussie.

2°- La prothèse est ensuite, après un dernier trempage dans la solution neutralisante remise en bouche où le patient doit la conserver le plus longtemps possible. Il peut mastiquer en principe avec la prothèse 3 heures après le basage.

3°- Pendant les premières heures du port de la prothèse fraîchement basée, il faut bien recommander au patient de retirer sa prothèse et de la laver à l'eau sans brossage dès qu'il éprouve une sensation même très faible de chaleur (élimination des dernières traces d'acide acétique). La polymérisation se poursuivant pendant 24 à 48 heures en épaisseur, c'est la raison pour laquelle on recommande au patient de ne porter sa prothèse de manière continue qu'au bout d'un délai de 48 heures environ, la pression pouvant entraîner de très légères déformations si la réaction chimique n'est pas totalement homogène dans le temps pour toute la base de l'élastomère.

TECHNIQUE D'UTILISATION DU CAF 4 MODIFIE POUR LA CONFECTION DE
LA PELOTE OBTURATRICE EN PROTHESE MAXILLO-FACIALE

Nous l'avons déjà vu : la pelote obturatrice est réalisée à part, en appliquant au fond du modèle en plâtre de la cavité à obturer reproduite et habillé du produit "bouche pore", une ou plusieurs couches de CAF, suivant les modalités déjà décrites, chaque couche pouvant être séparée de la suivante par une grille en nylon ou en aluminium, pour augmenter sa résistance au déchirement.

Il faut obtenir une pelote creuse, assez épaisse, qui viendra soit englober un champignon de résine faisant corps avec la plaque de soutien, soit, mieux car risquant moins de se déchirer, glisser dans une rainure rétentive à l'aide d'une spatule (voir schémas). Dans ce dernier cas, la pelote est entièrement fermée.

Cette pelote peut venir au contact des muqueuses du fond de la cavité, dans la mesure où elle est facilement extirpable de son logement, ce qui est d'ailleurs favorisé par son élasticité.

Elle peut simplement en épouser les bords et les recouvrir se tenant à distance du fond de la cavité.

Elle viendra ainsi :

- obturer parfaitement la cavité,
- servir de rétention complémentaire à la prothèse support.

(Voir schéma page 71)

EXPERIMENTATION

-:-

Elle a été pratiquée dans le service de prothèse maxillo-faciale de la Salpêtrière. Elle s'adressait, en général, à des personnes venues spécialement pour appareiller une perte de substance acquise ou congénitale du maxillaire supérieur.

Comme il s'agissait le plus souvent de malades âgés, édentés partiellement ou totalement du bas, nous avons eu également l'occasion d'employer le CAF 4 modifié comme base d'appareil classique.

D'autres patients ont consulté parce que, inappareillables, par suite d'absence de crêtes, d'intolérance aux matériaux prothétiques habituels, d'ouverture insuffisante de la cavité buccale (constriction permanente partielle des mâchoires, quelle qu'en soit l'origine).

Nous avons eu des résultats d'interprétation et de visée différents suivant qu'il s'agissait de prothèse maxillo-faciale ou de prothèse classique ou presque.

En effet, dans l'une, le but est de combler une perte de substance le mieux et le plus confortable possible, afin de rétablir, outre la fonction de mastication, les autres fonctions extrêmement perturbées de phonation et de déglutition.

Dans l'autre, c'est essentiellement la fonction masticatrice qui doit être rétablie.

C'est pourquoi nous avons nettement séparé ces deux groupes.

Afin d'être clair et précis, et de ne pas alourdir inutilement cette étude, vu le nombre de cas, nous allons :

- les dénombrer et les classer par catégories,
- analyser le pourcentage de réussite et les causes d'échec, et illustrer chacun de ces chapitres (qui d'ailleurs s'intriquent en général), par un exemple précis et "parlant".

Pour résumer chaque observation, nous avons adopté une cotation simple en donnant le coefficient :

- I : résultats satisfaisants
- 1/2 : résultats moyens
- 0 : échec

aux 5 fonctions suivantes :

- stabilité à l'élocution
- stabilité à la mastication
- confort ou absence de douleur
- tolérance objective
- tolérance subjective

Nous avons relevé, entre 1968 et 1969, 42 cas au total où nous avons employé le CAF⁴ modifié.

Parmi ces 42 cas :

Groupe 1 : 21 cas relèvent uniquement de la prothèse maxillo-faciale

Groupe 2 : 13 cas sont assimilables à ceux de prothèse adjointe avec ou sans perte de substance, comme nous l'avons défini précédemment.

Groupe 3 : 8 cas étaient mixtes.

De toute évidence, nous n'avons pas pris de groupe témoin, ce dernier étant fourni par la pratique quotidienne des méthodes classiques qui ont été appliquées conjointement dans tous les autres cas qui se sont présentés à la consultation pendant ce laps de temps.

Paradoxalement, nous commencerons par étudier :

- le groupe 2
- puis le groupe 1
- et enfin le groupe 3

afin d'aller des cas les plus simples aux cas les plus compliqués.

ETUDE DU GROUPE II -

Ici, le CAF 4 a été utilisé :

- comme matériau de basage, en pratiquant, pour accroître la rétention des prothèses complètes du bas, des ailerons internes et postérieurs descendant au-dessus et en arrière de l'insertion des mylo-hyoïdien (ligne oblique interne)

Voir schémas p. 71

- accessoirement, comme moyen de rétention, en remplacement des crochets, et toujours associé au rebasage.

La technique de l'emploi du CAF 4 modifié a déjà été donnée précédemment.

Pour obtenir la rétention souhaitée dans les deux cas, il faut :

- qu'il y ait des groupes de dents restantes accolées deux à deux au minimum, et relativement nombreuses,
- que ces dents soient solides, peu délabrées, peu sensibles à la carie, voire déjà couronnées.

Cette rétention est simplement obtenue en faisant remonter le silicone au-dessus du plus grand contour des dents intéressées, et pénétrer dans les espaces inter-dentaires.

Elle ne peut être préparée que sur une empreinte correcte, après avoir gratté dans les plâtres les reliefs des languettes inter-dentaires, donc exécutée sur un modèle, et non directement en bouche, le fait d'insérer la dent au-dessus de sa ligne du plus grand contour pouvant être insuffisante à assurer cette rétention.

Tout ceci n'est possible que grâce à l'élasticité de l'élastomère employé.

Voir schéma p. 71

GROUPE II -

1968 :

- R. appareil complet du bas - rebasage
- D. rebasage complet du bas
- G. idem, à la suite d'une résection mandibulaire
- T. appareil haut et bas, pratiqué dans le service avec base en CAF 4 modifié
- Tal. appareil du bas - rebasage
- SS. haut et bas
- Q. rebasage du bas
- P. " " et du haut

1969 :

- Ben. appareil haut et bas pratiqué dans le service avec CAF 4 modifié
- Mel. rebasage appareil du bas
- Cl. prothèse immédiate avec base en CAF
- La. rebasage haut et bas
- Fr. bas

Quelques observations du groupe II -

I°- Madame S.S... 65 ans

12 février 1968 - Hyperplasie muqueuse (crête flottante) au maxillaire supérieur.

Edentée depuis 15 ans.

Actuellement - appareillage mal équilibré avec une stabilité à l'élocution et à la mastication très mauvaise.

Résection au bistouri de la crête flottante.

Rebasage immédiat en bouche de la prothèse totale supérieure au CAF 4 modifié.

12 août 1968 - Résultat :

Stabilité à l'élocution	:	1
à la mastication	:	½
subjectif	:	1
objectif	:	1
absence de douleur	:	1

Très bons résultats (4 ½ sur 5)

2°- B.J.. Edenté depuis 7 ans par alvéolyse apparue après 5 ans de captivité en Allemagne.

15 janvier 1968 - appareils complets du haut et du bas mal supporté depuis 2 ans par suite de résorption et de modification rapide des crêtes.

en haut : palais plat, pas de crête

en bas : résorption alvéolaire importante.

Le 21 février 1968 - rebasage des prothèses au CAF 4 modifié

Le 15 octobre 1968 :	stabilité à l'élocution	1
	à la mastication	½
	à la douleur	1
	tolérance objective	1
	" subjective	½

Total : 4 sur 5

3°- P.. 72 ans - édenté complet - absence de crête

Le 28 juin 1968 : rebasage des prothèses au CAF 4 modifié

Le 15 mai 1969 :	stabilité à l'élocution	1
	à la mastication	1
	à la douleur	1
	tolérance objective	1
	" subjective	0

Total : 4 sur 5

4°- T.. 64 ans - parkinsonien

Edenté complet haut et bas

Aucune stabilité des prothèses, même au repos. La prothèse du bas est rebasée en résine molle.

Le 13 mars 1968 - rebasage au CAF 4 modifié de l'appareil du haut.:

Le 4 avril 1968 :	échec -	
	stabilité à l'élocution	½

Les deux méthodes employées pour la rétention de la pelote en CAF 4 modifie :

- en A : petit champignon de résine en relief sur la plaque base,
- en B : rainure sur la plaque base permettant l'insertion d'une pelote fermée donc plus résistante.

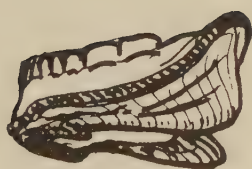
Dans les petites pertes de substance, un rebasage en silicone est pratiqué, la perte de substance est obturée par une petite pastille (e) de même matière, surajoutée, dont les bords viennent à l'intérieur de la cavité aider à la rétention du tout.



A



C



stabilité à la mastication	0
absence de douleur	½
tolérance objective	½
" subjective	0

Total 1 ½ sur 5

5°- D... 59 ans

Edenté total - haut et bas depuis 10 ans environ

- le maxillaire supérieur est plat, avec muqueuse antérieure flottante et molle de G 5 à D 5
- le maxillaire inférieur : totale absence de crête avec le plancher de la langue faisant hernie et recouvrant les bases osseuses latérales concaves et les génioglosses "bombant" dans la cavité intérieure.

Depuis 2 ans, inappareillable : absence d'adhérence et de stabilité,
ulcérations traumatiques fréquentes,
incapacité fonctionnelle quasi totale.

Le 22 février 1968 : rebasage en bouche de prothèse exécutée dans le service au CAF 4 modifié.

Le 28 février 1968 : le CAF 4 modifié s'est décollé : nouvelle application mais l'opération s'effectue sur les modèles après avoir pris 2 empreintes avec un porte-empreintes individuel.

Le 24 avril 1968 : le malade est revu, les prothèses sont bien tolérées. Il existe une petite ulcération médiane gauche sur la crête inférieure. On retouche, à cet endroit, le CAF 4 modifié au bistouri.

Le 28 août 1968 : appareil finalement accepté et bien toléré.

Le 6 mars 1969 : stabilité à l'élocution	1
" à la mastication	½
confort subjectif	½
confort objectif	1
douleur	1

Total : 4 sur 5 - très bon résultat.

ANALYSE ET COMMENTAIRES DES RESULTATS OBTENUS DANS LE
GROUPE II -

Les résultats ont été meilleurs quand la prothèse a été refaite dans le service, et non simplement rebasée. En effet, dans ces conditions, le montage des dents, facteur d'équilibration, était exécuté en tenant compte de l'état actuel des crêtes et de leur rapport.

Cependant, chez certaines personnes âgées ou peu "corticalisées", nous nous sommes contenté de rebaser les anciennes prothèses afin de ne pas modifier trop rapidement les habitudes musculaires prises pour la mastication et l'élocution. Les causes de nos échecs ont été :

- le décollement de la base en silicone, ce qui donnait, outre une mauvaise reproduction de la muqueuse par suite de la libération des forces de contrainte, de mauvais rapports d'engrènement par le soulèvement de la prothèse qui en résultait ; dans ce cas, la stabilité était nulle. L'échec était dû, en général, à un défaut d'application rigoureux de la technique.
- le déchirement du matériau,
- la mauvaise acceptation du nouvel appareil ou du nouveau matériau par le sujet, surtout favorisée par une blessure due à une hyperpression localisée de la muqueuse en rapport :
 - soit avec un trouble de l'articulé
 - soit une habitude masticatrice
 - soit une mauvaise répartition du CAF 4 modifié, plus épais à certains endroits qu'à d'autres.
 - soit à une bulle du modèle reproduite par le silicone.

Quoi qu'il en soit, dans la majorité des cas :

- le rebasage d'une prothèse adjointe par un élastomère de silicone s'est montré susceptible d'accroître :
 - la tolérance de cette prothèse
 - son adhérence et sa stabilité surtout.

LE GROUPE I -

Le groupe I, que nous étudierons ici, relève uniquement de la prothèse maxillo-faciale.

Dans ce groupe, le CAF 4 modifié (employé comme obturateur, par rapport à un obturateur classique en résine creux ou plein, faisant corps avec la plaque de soutien) a été utilisé :

- pour l'excellente tolérance des tissus à l'égard des silicones,
- pour son élasticité, venant, non seulement accroître le confort des patients, mais encore participer à la rétention de l'ensemble en débordant par en-dessus les bords de la perte de substance et en ne créant pas de traumatisme lors de son retrait.

Enfin, collé ou non à une plaque de résine acrylique, le CAF 4 modifié a été également utilisé comme obturateur provisoire, mis en bouche dans les 24 heures après une intervention, voire même au décours de celle-ci, en application directe sur les tissus cruentés.

GROUPE I -

NOMBRE D'OBTURATEURS EN CAF 4 MODIFIE

En 1968 :

- 1 - Monsieur B .. obturateur souple, immédiat
- 2 - Monsieur K .. obturateur silicone monté sur appareil résine, refait 2 fois à un mois d'intervalle, la deuxième fois plus épais car s'est déchiré
- 3 - R .. obturateur souple, immédiat
- 4 - Bdr. obturateur silicone, monté sur appareil résine
- 5 - ID.. obturateur souple, immédiat
- 6 - M .. obturateur silicone monté sur appareil résine elle-même rebasée en silicone pour tâcher d'augmenter la rétention.
- 7 - R... obturateur silicone monté sur appareil
- 8 - D... idem
- 7 - B... idem
- 8 - P... rebasage d'un appareil du haut en silicone, grosse perte de substance comblée par nouvelle plaque silicone collée sur la première, débordant les bords de la perte de substance pour faire rétention.

- 9 - L.Q... obturateur de silicone monté sur appareil
- 10 - M ... obturateur immédiat souple
- 11 - B ... obturateur monté sur appareil
- 12 - J ... obturateur immédiat souple

En 1969 :

- 13 - B ... obturateur monté sur appareil
- 14 - M ... idem
- 15 - P ... obturateur immédiat
- 16 - N ... obturateur monté sur appareil
- 17 - A ... obturateur monté sur appareil
- 18 - N ... obturateur immédiat
- 19 - J ... obturateur monté sur appareil

QUELQUES OBSERVATIONS

I°- B.M.R... 56 ans

résection du maxillaire supérieur droit en 1967 pour épithélioma.

Le 4 juin 1968, obturateur actuel mal supporté
tient mal

laisse passer liquide et bol alimentaire
entraîne un trouble de la phonation important

en haut ne reste aucune dent

en bas restent d4 et d5

Le 26 juin 1968 : empreinte secondaire prise avec un porte-
empreinte individuel

On confectionne un appareil en résine, avec obturateur en silicone.

Le 26 juillet 1968 : bon résultat :

élocution	½
mastication	1
absence de douleur	1
tolérance objective	1
tolérance subjective	1

4 ½ au total.

2°- B .. 66 ans - communication bucco naso sunusienne
siège en avant età gauche arrondie
intervention le 4 décembre 1967
largeur : 3 cm ½ de moyenne

Le 18 avril 1968 : appareil en résine avec obturateur en silicone (édenté complet haut et bas).

Le 19 juin 1970 - augmentation importante de la résorption osseuse (5,5 cm)
abandon de l'obturateur en silicone ; on appareille suivant la méthode classique : un échec.

3°- R.L.. 63 ans

Le 29 janvier 1968 : carcinome para malpighien, important opéré : ablation de tout le sinus maxillaire droit, de l'orbite au molaire.

Le 28 mars 1968 : très grosse perte de substance, limitation d'ouverture de la bouche : entre G2 et g2 2 cm.

On fabrique un obturateur souple que l'on met en place. On peut alors retirer la sonde nasale et le malade parle mieux, et s'alimente par les voies naturelles.

Le 15 mars 1968 : amélioration importante et rapide de l'état général, mais la plaque souple entraînant des ulcérations traumatiques de la muqueuse buccale et du voile, on en construit une autre accolée, cette fois-ci, à une plaque de résine acrylique rigide et en débordant les bords.

Le 22 mars 1968 : on pratique un appareil résine avec obturateur creux.

Le 28 juillet 1968 : excellents résultats

- élocution	1
- mastication	1
- absence de douleur	1
- tolérance objective	1
- tolérance subjective	1

5 sur 5

4°- M.. Malgache - 64 ans

Epithélioma malpighien différencié de la cavité palatine.
Début 4 mois auparavant.

Le 27 février 1968 - biopsie - diagnostic.

Intervention le 7 mars 1968

Extraction G7 G8 et électro-coagulation de la voûte palatine et de la crête alvéolaire du côté gauche, au niveau de G4, au voile du palais correspondant.

Le 18 mars 1968 : cicatrisation en cours mais communication bucco sinusienne par 2 orifices creusés à travers le palais osseux, le premier de 1 cm de diamètre, le second plus petit en arrière.

Le 14 mars 1968 - mise en bouche d'une plaque de silicone. Amélioration mais fuite bucco sinusale incomplètement obturée.

Le 15 mars 1968 - plaque rigide avec seulement bord en silicone.

Le 27 mars 1968 - bon résultat

Le 3 avril 1968 - mise en place d'une prothèse avec des dents rebasées au silicone :

- élocution	1
- mastication	1
- absence de douleur	1
- tolérance objective	1
- tolérance subjective	½
total	4 ½

5°- J.D.. 36 ans

Le 3 avril 1968 - fibrome du maxillaire supérieur droit - récédive (15 interventions successives depuis 1951) - large perte de substance médiane peu étendue à droite, de D7 à G7. Mise en bouche d'un obturateur immédiat en silicone. Excellent résultat.

6°- J.R.. 38 ans

Le 3 avril 1968 - vu 8 jours après résection pour un épithélioma de tout le maxillaire supérieur suivi de radiothérapie, les mèches n'ayant pas encore été retirées. Il reste en haut et à droite D1, D2, D3, D4, D5. Mise en place d'une plaque de résine sans dents, recouverte et entourée de silicone, celui-ci venant assurer seul la contention sous crochet par insinuation autour du collet des dents restantes.

15 jours après la mise en place :

- élocution	1
- mastication	1
- absence de douleur	1
- tolérance objective	1
- tolérance subjective	1

Remarque : la rétention n'est pas extraordinaire ; il semble que ce mode de fixation ne soit pas l'idéal dans le cas d'édenté unilatéral.

7°- G .. 20 ans

Chondro sarcome du maxillaire supérieur droit chez un diabétique de 20 ans.

Intervention le 24 novembre 1966 - électro coagulation ; il en reste une petite perte de substance correspondant à la crête alvéolaire sur 1 cm.

Décembre 1966 - plaque obturatrice en résine : bien tolérée.

Le 12 mars 1967 - récurrence : intervention large (électro-coagulation) ; on ne laisse que la paroi postérieure du sinus. La paroi externe des fosses nasales reste inappareillée seulement en partie.

Du 22 mars au 29 mars 1968, confection d'un obturateur en deux parties avec une pelote en silicone.

Mise en bouche :

- bonne stabilité
- bonne élocution
- déglutition de l'eau : pas de fuite

Le 3 avril 1968 - petite ulcération de la gencive en regard de G3.

Acide trichlo + meulage - ablation d'un petit séquestre douloureuse à la partie postérieure de la cicatrice.

Le 22 juillet 1968 :

- | | |
|-----------------------------------|---|
| - élocution | 1 |
| - mastication | 1 |
| - douleur légère à la mastication | ½ |
| - tolérance objective | 1 |
| - tolérance subjective | 1 |

4 ½ sur 5

L'emploi des élastomères nous a permis, en prothèse maxillo-faciale :

- de mettre en place des obturateurs immédiatement ou au décours des interventions mutilantes des maxillaires supérieurs.
- ces obturateurs se sont montrés très bien tolérés par les tissus cruentés. Ce n'est que dans des cas rares qu'ils ont entraîné des ulcérations traumatiques ; de simples rectifications, d'ailleurs, aux ciseaux ou au scalpel, ont vite tout fait rentrer dans l'ordre.
- d'augmenter le confort et la rétention de l'ensemble pelote obturatrice-prothèse dentaire chez de tels opérés cicatrisés.
- dans un cas, un tel système a entraîné une augmentation du diamètre de la brèche osseuse de 1,5 cm au bout d'un an. Il a fallu passer à une prothèse obturatrice habituelle en résine.
- dans deux autres cas, le CAF 4 modifié s'est déchiré, et il a fallu refaire la pièce, en beaucoup plus épais.

GROUPE III -

1968 -

- R. - appareil du haut : obturateur
 appareil du bas : rebasage
- C. - idem
- M. - appareil de recouvrement pour voûte palatine
 rebasage complet du bas
- G. - appareil du haut obturateur
 rebasage appareil du bas
- B. - idem

1969 -

- D. -
- R. - idem
- D. -

Exemple d'observation

G... Madeleine - 58 ans

Résection du maxillaire supérieur gauche il y a 5 ans : perte de substance intéressant la moitié du voile en arrière et toute la crête supérieure gauche.
Au maxillaire inférieur édentée totale avec résorption des crêtes très marquée.

Le 13 mai 1968 - mise en bouche : au maxillaire supérieur d'une pelote obturatrice en CAF 4 modifié montée sur un appareil dentaire complet.

En bas, appareil complet recouvert de silicone sur toute sa base et débordant les bords.

Le 15 juillet 1968 : résultats

- | | |
|---------------------------------|---|
| - Stabilité à l'élocution | 1 |
| - Stabilité à la mastication | ½ |
| - Absence de douleur | ½ |
| (il en existe à la mastication) | |
| - Tolérance objective | 1 |
| - Tolérance subjective | ½ |

Total 3 ½ sur 5

Résultats satisfaisants

L'analyse de ce troisième groupe rejoint les 2 précédents suivant les cas respectifs.

Nous n'insisterons pas.

-:-

ANALYSE DES RESULTATS APRES UN RECU DE DEUX ANS

Tous les résultats immédiats, ou dans les six mois qui ont suivi l'utilisation de ce produit ont été excellents, dans la mesure où l'élastomère avait été employé correctement.

En particulier : avoir bien appliqué partout l'enduit permettant l'adhérence du CAF 4 modifié, et l'avoir laissé sécher suffisamment.

- Ne pas rajouter une couche d'élastomère sur la précédente, si cette dernière avait été plongée dans une solution alcaline afin d'éliminer plus rapidement l'acide acétique dégagé. En effet, des bulles peuvent se former entre les deux couches, et entraîner des altérations et des modifications de l'homogénéité du produit final. Il vaut mieux, dans ce cas là, rincer encore une fois à l'eau claire.
- Bien suivre le mode d'emploi.

- Moyennant quoi :

- La tenue des prothèses complètes a été fortement améliorée par rapport à une prothèse classique, de même que le confort du patient.
- Des crochets ont pu être supprimés efficacement, à condition qu'il existe, pour les prothèses partielles, une répartition équilibrée des dents restantes.
- Les obturateurs, admirablement supportés, ont permis :
 - . de supprimer, en post-opératoire immédiat, dans la quasi totalité des cas la sonde nasale, et de favoriser un lever précoce, une cicatrisation rapide et la reprise de l'activité du malade.
 - . d'augmenter le confort du patient, d'améliorer la rétention de la prothèse de soutien, ainsi que la mastication et la phonation, par une meilleure application et équilibration de cette dernière.

Malheureusement, nous avons été gênés parfois par :

- la mauvaise adhérence du produit utilisé, malgré l'enduit de collage. Le fait que le décollement de la base de résine pouvait survenir après quelques mois de port continu ;
- sa tendance trop facile au déchirement. Pour améliorer ou pour diminuer ce défaut, nous avons tenté, avec un succès modéré, d'augmenter l'épaisseur de la couche utilisée, et d'y inclure au besoin une grille de nylon. De plus, après 12 à 15 mois, des déformations et des altérations sont apparues, surtout lorsqu'il s'agissait de pelotes non collées à une base rigide ou épaisse.

Nous croyons en tenir l'explication dans certaines propriétés qu'a ce genre de matériau :

- sa résistance relativement limitée à la vapeur d'eau, par laquelle il se laisse facilement traverser,
- le fait que les composés aromatiques et l'essence le font gonfler,
- qu'il est perméable aux gaz.

En effet, si ce genre d'élastomère se vulcanise sous l'influence de la vapeur d'eau, à l'inverse parfois (et ceci est d'intensité variable suivant les composés), la vapeur d'eau sous pression peut venir faire lâcher quelques chaînons au niveau des pontages, et ce d'autant plus que l'épaisseur du matériau en gêne la circulation. De plus, si l'on met un silicone mousse à cellule fermée comme obturateur isolé, après l'ablation totale d'un sinus maxillaire, au bout d'un certain temps, on s'aperçoit que son poids a augmenté : c'est que la vapeur d'eau après avoir traversé la couche lisse externe se condense dans les aréoles et vient alourdir le matériau.

Enfin de par leur situation, ce sont les obturateurs qui subissent les modifications les plus marquées. Entreposée au milieu du va-et-vient d'une atmosphère riche en vapeur d'eau et en gaz carbonique, parfois imprégnée de fumée de cigarettes ou de vapeurs d'essence, on assiste souvent à une coloration ou à une décoloration de la pelote obturatrice, avec des modifications de volume et de forme. C'est pourquoi nous pensons que,

si cette expérimentation a été positive, et nous le soulignons, extrêmement encourageante, le matériau utilisé ne nous a pas paru parfait.

A la lumière de l'exposé physico-chimique qui a précédé celui des résultats de l'expérimentation, nous avons vu que tous les espoirs nous étaient permis : ce genre d'élastomère pouvant être encore amélioré, soit par la modification de sa charge, soit par la modification de sa formule.

C'est pourquoi, malgré la nette amélioration des résines molles, nous sommes persuadés de l'avenir de cette méthode et de son principe.

CONCLUSIONS

Les silicones, produits synthétiques relativement récents n'avaient fait jusqu'à présent qu'une apparition limitée dans le domaine dentaire comme matériau d'empreinte.

Mais que sont ces nouveaux corps ?

D'où venaient-ils ? comment les obtenait-on ? Quelles perspectives d'utilisation pouvait-on en attendre ?

Seule une étude complète, réalisée à partir des toutes dernières acquisitions de la recherche industrielle pouvait nous aider à résoudre ces questions.

C'est pourquoi il nous a semblé important de la réaliser.

C'est ainsi, qu'en voyant les différents corps nécessaires à la réalisation industrielle des silicones, on se rend compte de l'immense possibilité encore à peine exploitée de cette chimie "organique parallèle."

Nous avons vu qu'il existait des huiles, des résines et des élastomères de silicone, que l'on pouvait obtenir une gamme indéfinie de composés, et que ceux-ci n'étaient pas encore tous créés ni étudiés.

Nous espérons que cet exposé succint mais complet, pourra guider et éclairer les chercheurs, et fomenteur des expérimentations intéressantes dans notre domaine.

Pour notre part, dans la clinique stomatologique de la Salpêtrière, sous l'égide de Monsieur le Professeur CERNEA, dans le service de prothèse maxillo-faciale du Docteur BENOIST, nous avons essayé un élastomère de silicone "une colle à froid" améliorée, autopolymérisante sous l'action de l'humidité, dans un autre domaine que les empreintes.

Grâce à un enduit spécial, ce silicone s'est montré capable d'adhérer à la résine acrylique et aux alliages : nickel, chrome, cobalt.

Nous avons donc pu obtenir des selles d'appareils prothétiques en élastomère de silicone. De même, nous avons construit des obturateurs en cette matière.

L'expérimentation a été positive et intéressante.

En effet, l'adhérence des prothèses totales classiques s'est montrée nettement meilleure, le confort des patients très amélioré, les obturateurs mieux supportés et plus rétentifs.

De plus, nous avons pu construire des obturateurs immédiats placés au décours ou dans les 24 heures qui ont suivi l'intervention mutilante du maxillaire supérieur. Ces obturateurs ont été très bien tolérés par les tissus cruentés. Ceci a permis non seulement le lever précoce, mais aussi l'alimentation appropriée par la cavité buccale dès le premier jour, ce qui a diminué de façon non négligeable les complications post-opératoires.

Bien sûr, le produit n'était pas parfait, et a été amélioré en cours d'expérimentation : d'abord difficile à manier et relativement long à prendre, son utilisation demandait un tour de main particulier ; l'enduit ne s'est pas toujours montré efficace ; le matériau s'est parfois décollé de sa base, ou déchiré : les retouches étaient très délicates ; le dégagement d'acide acétique en bouche relativement désagréable, le comportement du matériau en milieu buccal à long terme assez décevant.

Pourtant, il nous semble que cette méthode est promise à un certain avenir. Bien que n'ayant retrouvé que peu de bibliographie française ou étrangère la concernant, deux produits similaires ont été mis au point, et pour la même utilisation en Angleterre et en Allemagne.

Le premier est un élastomère vulcanisable à froid grâce à l'adjonction d'un catalyseur, et d'emploi relativement rapide.

Le second est une colle à froid de même type que celle utilisée par nous-même. Nous ne les avons personnellement pas encore essayés.

Mais tout ceci semble prouver que le même courant d'idées s'est manifesté dans les pays où l'industrialisation des silico-nes existe, et vient donc donner un relief particulier à ce travail.

Nous espérons trouver bientôt, dans la littérature spécialisée des pays voisins et du nôtre suffisamment de travaux similaires aussi rigoureux et objectifs, afin de pouvoir, par leur confrontation, aider à la progression de notre spécialité.

Vu :

Le Président :

Signé : P. CERNEA

Vu :

Le Doyen honoraire,

Administrateur provisoire
de la Faculté de Médecine :

Signé : G. BROUET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

Signé : R. MALLET

BIBLIOGRAPHIE

-:-

- 1 - ELLIOT J.R. : Silicones polymers, in HOUWINK R. : Elastomers and plastomers, vol. 2, New York - Amsterdam, Elsevier 1949, p. 330.
- 2 - Gmelins Handbuch der Aborgan, Chemie 8e édition système, N° 15/c Weinheim, Verlag Chemie 1958.
- 3 - KRAUSE E. & VON GROSSE A. : Chemie der metallorganischen Verbindungen Berlin, Bornträger, 1937.
- 4 - MAC GREGOR R.R. : Silicones and their use, New York. Mc GRAW-HILL 1954.
- 5 - MEALS R.N. & LEWIS F.M. : Silicones, New York, Reinhold 1959
- 6 - NOLL W. : Chemie une Technologie der Silicone Weinheim, Verlag Chemie, 1960.
- 7 - NOLL W. & ZAPPEL A. : Herstellung und Imwandlung organosubstituierter Siliciumverbindungen in HOUBEN-WEYL : Methoden der organischen Chemie, vol. 12, Stuttgart, Thieme 1960.
- 8 - POST H.W. : Silicones and other organic Silicon Compounds, New York, Reinhold 1949.
- 9 - ROCHOW E.G. : An Introduction to the Chemistry of the Silicones, 2e édition, New York, Wiley 1952.
- 10- ROCHOW E.G. HURD D.T. & LEWIS R.N. : The chemistry of organo-metallic Compounds, New York, Wiley 1957.

- 11 - BURKHARD C.A., ROCHOW E.G., BOOTH H.S. & HARTH J. : Chem. Reviews, 41, 97-149, 1947.
- 12 - GEORGE P.D., PROBER M & ELLIOTT J.R. : Chem. Reviews 56, 1065, 1956.
- 13 - KOHLSCHUTTER H.W. : Fortschr. chem. Forsch 1, 1-60, 1949.
- 14 - LUTZKENFORD W. : Chemiker-Ztg, 79, 282, 1955.
- 15 - NOLL W. : Angew. Chem. 66, 41, 1954.
- 16 - G. CHAMPETIER, La Chimie macromoléculaire, Généralités (Armand Colin)
- 17 - Co-polymères synthétiques, Traité de chimie organique t. XXII (Masson)
- 18 - G. GENIN et B. MORISSON Encyclopédie technologique de l'industrie du caoutchouc, vol. III et IV (Dunod)
- 19 - J. LE BRAS. Eléments de science et technologie du caoutchouc (S.E.T.C.O.)
- 20 - R. BAUER, Das Jahrhundert der Chemiefaser (W. Goldmann, Munich).
- 21 - H.L. FISCHER, Chemistry of natural and synthetic rubbers (Reinhold) New York.
- 22 - R. HILL, Fibres from synthetic polymers (Elsevier, Amsterdam)
- 23 - R. HOUWINCK, Elastomers and Plastomers (Elsevier, Amsterdam)
- 24 - G. WHITLEY, Synthetic Rubber (J. Wiley, New York)
- 25 - Revue Française de stomatologie
 - 1) BATAILLE, BENOIST, VIGNEUL et SAUSSE : PARIS 69 APPLICATIONS NOUVELLES des élastomères de silicone en prothèse et chirurgie maxillo-faciales.
 - 2) B. LECACHEUX, J. ROBILLARD, J.E. COUETTE, P. CAZENGE (Caen) - L'appareillage des brèches bucco-sinusiennes

chez les irradiés ayant une limitation de l'ouverture buccale.

- 3) TINEL : MARSEILLE 68 Emploi des élastomères de silicones en prothèse maxillo-faciale.

TINEL : MARSEILLE 70 Technique d'utilisation d'élastomères de silicone pour réalisation de pelote obturatrice.

- 4) LECACHEUX : CAEN 70 Nouvelle méthode de confection d'un obturateur souple.

- 26 - CIEPIELEWSKI : La "Wash technic" nouveau mode d'utilisation des silicones.

- 27 - KNOLLE : La tolérance tissulaire des silicones - Deutscher Zahn Zschr 15, n° 10-11.

- 28 - PLISCHKA : Les silicones en tant que nouvelle base de matériaux de doublage élastique et mou en prothèse dentaire, 5 avril 1967, 66, n° 7, 131-137 Zahnärztl Rundschau.

- 29 - REDING : Les élastomères de synthèse, Rev. Française de stomatologie, mai 59, n° 5, 6, 153-162.

- 30 - Sciences et matériaux dentaires : SHRINNER, traduction NAVARRO, en préparation.

